

Année 1966

N° d'ordre : 236

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

François THÉVENOT

Ingénieur I. C. P. I.

Licencié ès-Sciences

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Combinaisons du bore
avec les éléments
du groupe V B

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 8 Juillet 1966, devant la Commission d'Examen.

MM. R. A. PÂRIS

Président

J. CUEILLERON

J. TOUSSET

} Examinateurs

Année 1966

N° d'ordre :

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

François THÉVENOT

Ingénieur I. C. P. I.

Licencié ès-Sciences

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Combinaisons du bore avec les éléments du groupe V B

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 8 Juillet 1966, devant la Commission d'Examen.

MM. R. A. PÂRIS Président

J. CUEILLERON
J. TOUSSET } Examinateurs

THESIS

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

LE DEPT DE CHIMIE ORGANIQUE

PAR

FRANÇOIS THEVENOT

LE 15 MARS 1967

THESE DE DOCTORAT

CHIMIE ORGANIQUE

CHIMIE ORGANIQUE

COMBINAISONS DU NITRE

AVEC DES ELEMENTS

DU GROUPE V B



DEPOSEE A LA BIBLIOTHEQUE DE LA FACULTE DES SCIENCES

LE 15 MARS 1967

A CHATELAIN

A LYON

UNIVERSITE DE LYON

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. DE LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie

MM. CHOPIN	Chimie Biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul Différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique Nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique S.P.C.N.
LEGAY	Biologie animale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
M ^{le} MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie générale

MM. PONASSE	Mathématiques
D'INCAN	Physique C.S.U.
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique électricité
SCHMITT	Physique C.P.E.M.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle CALAIS	Mathématiques
GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie minérale
COLOBERT	Physiologie
AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C.S.U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mle LAMOURE	Biologie végétale

MM. PORTHAULT

Chimie C.S.U.

VALLET

Chimie macromoléculaire

Maître de Conférences Adjoint

M. PIERRON

Chimie

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

A MES PARENTS.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553409_0005

A Monsieur J. CUEILLERON

Professeur à la Faculté des Sciences de LYON

Le présent travail a été effectué au laboratoire de chimie de la Faculté des Sciences de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur J. CUEILLERON, à qui nous tenons à exprimer notre profonde gratitude pour l'aide et les conseils qu'il nous a prodigués, et le bienveillant intérêt avec lequel il a guidé cette étude.

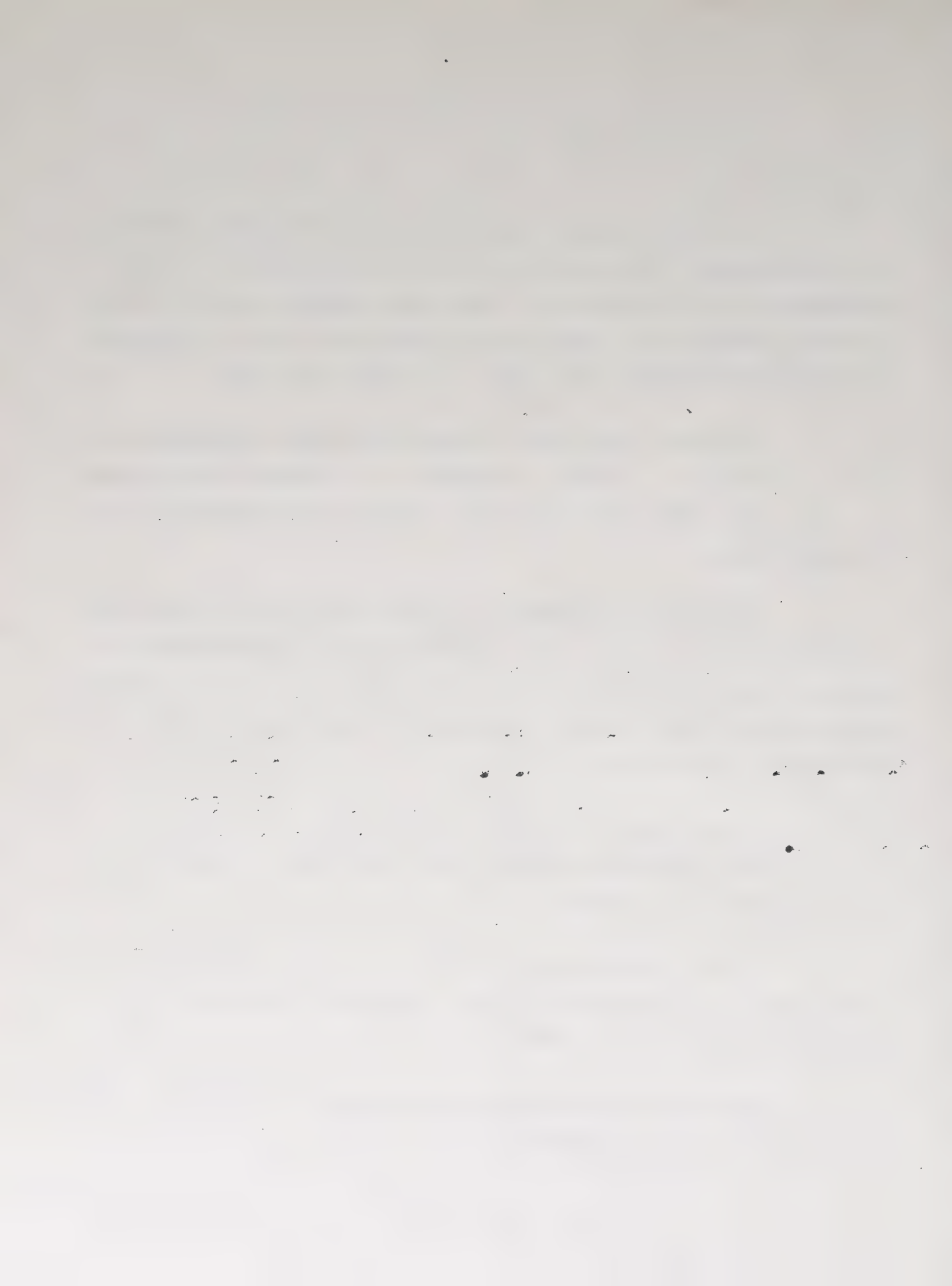
Qu'il nous soit permis d'exprimer notre respectueuse gratitude à Monsieur R. PARIS, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon, qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider le Jury de cette thèse.

Monsieur le Professeur J. TOUSSET nous a très efficacement guidé pour mener à bien les analyses par activation des produits que nous avons étudiés, il a bien voulu, d'autre part, examiner notre travail ; nous le prions de recevoir l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Nous remercions également son élève, Monsieur H. LEPETIT, pour son amicale collaboration lors de nos travaux sur l'analyse par activation.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'Institut de Chimie et Physique Industrielles pour la formation qu'ils nous ont donnée.

Que tous nos camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.



I N T R O D U C T I O N

L'étude des composés résultant de la combinaison des éléments des colonnes III et V du tableau périodique fait l'objet de nombreuses recherches depuis que leur caractère semi-conducteur a été signalé par Welker en 1952 (1). Les propriétés de ces composés se sont révélées remarquables. Le nitrure de bore cubique, découvert en 1957 par Wentorf (2), présente une dureté supérieure à celle du diamant. Le phosphure de bore cristallisé est doué de propriétés réfractaires et d'une grande inertie chimique ; du moins lorsqu'il est préparé selon certaines méthodes, il n'est attaqué par aucun réactif chimique liquide ou en solution.

Dans ce travail, nous nous sommes donc proposé d'étudier les préparations et certaines propriétés des composés du bore avec les éléments de la colonne V b : azote, phosphore, arsenic, antimoine et bismuth.

Le phosphure de bore cristallisé, découvert sous sa forme amorphe en 1891 par Moissan (3) et Desson (4) fait l'objet de la première partie de ce travail. L'intérêt apporté à ce corps s'est accru depuis 1957, comme en témoigne le nombre des brevets déposés et relatifs à sa préparation ou à ses utilisations. Nous avons mis au point diverses méthodes de préparations du phosphure de bore, soit en phase gazeuse, à partir d'halogénures de bore, de phosphore et d'hydrogène, soit par réaction entre solides et gaz, à partir de phosphures métalliques et d'halogénures de bore. Ce dernier mode de préparation a nécessité la construction d'un four de conception originale

permettant d'obtenir du phosphore de bore pur sans que les réfractaires soient attaqués par les réactifs. Nous avons essayé également quelques autres modes de synthèse : action du mélange chlorure de bore - hydrogène sur le trichlorure de phosphore par passage, soit dans un tube chaud, soit sur un filament incandescent (méthode de Van Arkel), réduction du phosphate de bore par l'hydrogène, le graphite ou l'aluminium, action du chlorure de phosphore sur le bore de calcium. Nous avons étudié les propriétés chimiques et la stabilité thermique du phosphore de bore. Enfin, nous avons mis au point l'analyse chimique et l'analyse par activation de ce corps.

Dans la seconde partie de notre travail, nous avons préparé les arséniures de bore en généralisant les méthodes utilisées pour obtenir le phosphore. En effet, les arséniures de bore sont peu connus, ils n'ont été décrits qu'à partir de 1958 par Perri (5). Nous avons préparé les arséniures de bore par action des halogénures de bore sur divers arséniures métalliques. Nous avons envisagé quelques autres types de synthèses : réaction des arséniures métalliques sur le bore, action des arsines sur le bore, action du mélange chlorure de bore-hydrogène sur l'arsenic ou le chlorure d'arsenic, et enfin l'action de l'iodure de bore sur l'iodure d'arsenic. Nous avons étudié les propriétés chimiques et la stabilité thermique des arséniures de bore. L'analyse chimique et l'analyse par activation de ces corps, ainsi que le dosage des arséniures métalliques, ont été mis au point.

La troisième partie contiendra une extension des méthodes envisagées précédemment.

Nous avons d'abord étudié l'action du chlorure de bore sur certains nitrures métalliques pour la préparation du nitrure de

bore, composé doué d'une bonne stabilité à chaud. Le nitrure de bore hexagonal est bien connu.

Puis nous avons appliqué ce type de synthèse à l'antimoine et au bismuth ; pour le premier de ces éléments, nous avons envisagé la combinaison directe avec le bore.

Enfin nous avons regroupé un certain nombre de données relatives, d'une part à la structure et au mode de liaison des composés bore-éléments de la colonne V b, et d'autre part aux stabilités chimique et thermique de ces mêmes composés.

Nous terminons par un court aperçu sur les dangers présentés par les manipulations de certains produits utilisés au cours de ce travail et qui sont toxiques.

1ère P A R T I E

ETUDE SUR LE PHOSPHURE DE BORE

Chapitre I : BIBLIOGRAPHIE

Le phosphure de bore amorphe BP a été préparé pour la première fois en 1891 simultanément par Moissan (3) et par Besson (4). Alors que Besson fait agir de l'hydrogène phosphoré sur du bromure de bore à 300°C , Moissan réduit par l'hydrogène le phosphoiodure de bore BPI_2 , composé qu'il obtient en mélangeant des solutions d'iodure de bore et de phosphore blanc dans le sulfure de carbone. Au cours de la réduction, BPI_2 se transforme à 500°C transitoirement en BPI .

Depuis peu, on a obtenu du phosphure de bore cristallisé ; ce produit, dont les propriétés sont très différentes de celles du phosphure de bore amorphe, a été préparé par diverses méthodes (36). Les matières premières contenant le bore sont constituées par l'élément lui-même ; les halogénures de bore ou divers composés oxygénés du bore.

1 - Préparation du phosphure de bore à partir du bore élémentaire.

Combinaison directe du bore et du phosphore à température élevée (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (25) (26) (27). Pour ceci, dans un tube de silice scellé sous vide, on place les éléments séparément à chaque extrémité du tube ; la partie du tube contenant le bore est chauffée à 1000°C , le phosphore est porté à 450°C (9). La cinétique de cette réaction a été étudiée sous haute pression et à haute température (11).

Alors que selon Peret la réaction se produit à partir de 550°C (10), selon Moissan, au contraire, la vapeur de phosphore ne réagit pas à 750°C sur le bore amorphe (13).

On a également essayé de préparer du phosphure de bore par rencontre d'ondes de choc (12) dans un tube d'acier fermé contenant le mélange équiatomique de bore et de phosphore ; la pression au centre du tube atteint 2×10^6 atmosphères pendant 5×10^{-6} secondes, la température est portée à plusieurs milliers de degrés. Cette méthode, difficile à contrôler, donne un produit qui contient beaucoup de fer.

D'après certains brevets, il serait possible, en opérant la combinaison du bore et du phosphore dans des métaux fondus : fer, nickel (28), cobalt (29), d'obtenir des monocristaux de phosphure de bore.

Action du bore sur les phosphures métalliques.

Peret prépare du phosphure de bore en chauffant un mélange de phosphure de zinc Zn_3P_2 et de bore amorphe entre 850

et 1100°C ; à $1500-1600^{\circ}\text{C}$, il obtient le sous-phosphure de bore B_{13}P_2 (10).

Selon Wang (9), il n'y a pas de réaction entre 850 et 950°C entre les phosphures de zinc ou d'aluminium (AlP) et le bore amorphe ou cristallisé.

Action du bore sur l'hydrogène phosphoré.

Par chauffage entre 900 et 1100°C de bore amorphe dans un courant de phosphine PH_3 (18) on obtient du phosphure de bore.

II - Préparation du phosphure de bore à partir des halogénures de bore.

Action des halogénures de bore sur les phosphines ou sur un mélange de vapeur de phosphore et d'hydrogène.

On peut obtenir le phosphure de bore soit par action du chlorure (8) (14) ou du bromure (12) (14) (15) de bore sur l'hydrogène phosphoré à 1000°C (30), soit par action d'un mélange de trichlorure de bore à 1000°C (8) (9) (32) ou de bromure de bore BBr (17) et d'hydrogène sur de la vapeur de phosphore.

L'étude thermodynamique récente de la réaction du bromure BBr sur le phosphore en présence d'hydrogène montre que pour des températures supérieures à 1200°C l'équilibre est déplacé dans le sens de la formation du phosphure de bore (17).

Action des halogénures de bore sur les halogénures de phosphore.

On peut préparer le phosphure de bore soit par action du

trichlorure de bore sur le pentachlorure (14) ou le trichlorure (16) (31) de phosphore en présence d'hydrogène à 1000°C, soit par dissociation thermique du composé $\text{B}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{P}_2\text{Cl}_3$ à 900°C (19)(20), soit encore par pyrolyse entre 700 et 1000°C, en atmosphère d'azote, des composés P_2BBr_3 et P_2BI_3 obtenus en mélangeant, en solution dans le chloroforme, du phosphore blanc avec les halogénures de bore (21).

Action du chlorure de bore sur les phosphures métalliques.

On peut également préparer BP par action du chlorure de bore sur le phosphure d'aluminium à 1000°C (8) (9) (33).

III - Obtention du phosphure de bore à partir des dérivés oxygénés du bore.

On peut obtenir le phosphure de bore soit par réaction en phase vapeur d'un oxyde ou d'un oxysulfure de bore sur du phosphore (22) (23), soit par électrolyse, en milieu fondu, d'un mélange anhydride borique-phosphate de bore (34), soit encore par fusion dans le chlorure de sodium d'un mélange de borure métallique (de fer par exemple) ou de borate (borax par exemple) et d'un phosphure métallique (fer) ou d'un phosphate (apatite) ; dans le cas des oxydes (35), il faut opérer en présence de graphite.

On peut enfin préparer du phosphure de bore cristallisé par chauffage du produit amorphe dans une atmosphère de phosphore (24)

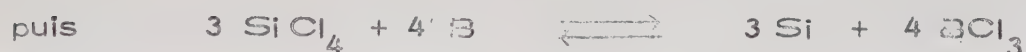
Conclusion :

Ce bref aperçu sur les différents procédés de fabrication du phosphure de bore permet d'évaluer l'importance prise par ce composé.

Pour notre part, nous avons essayé de synthétiser ce corps (39) en utilisant les halogénures de bore (et en particulier le chlorure qui est d'un emploi commode) et les phosphures métalliques ou le phosphore en présence d'hydrogène.

Chapitre II : APPAREILLAGE

La synthèse du phosphure ou de l'arséniure de bore à partir de phosphures ou d'arséniures métalliques et de chlorure de bore doit être effectuée dans un appareil qui résiste à température élevée aux différents produits utilisés. Les réfractaires à base de silice et la silice elle-même sont attaqués par les halogénures de bore. Dès 600°C, les réactions suivantes ont lieu (37) :



Dans ces conditions, sans précaution particulière, les produits formés seront pollués par du silicium. Il faut, pour empêcher cette attaque, refroidir les réfractaires.

Nous avons donc construit un four de laboratoire, de conception originale, dans lequel il est possible d'atteindre des températures de l'ordre de 1500°C ou plus, sans corrosion de l'appareillage. Ce four est constitué par une nacelle de graphite servant de résistor placée à l'intérieur d'un tube de silice refroidi par aspersion d'eau (Fig. 1 et 2)

La nacelle a été obtenue par fraisage (en travaillant lentement) d'un morceau de graphite CS pur Savoie Acheson (granulométrie fine, densité améliorée par imprégnation au brai de goudron de houille avant graphitisation). Ses parois ayant une épaisseur maximale de 2 mm, elle est relativement fragile, mais il est possible de l'utiliser

au moins pendant vingt heures. Il semble qu'à partir d'environ 1000°C le graphite se recouvre d'une fine couche de carbure de bore, ce qui augmente légèrement la résistance mécanique de la nacelle, sans toutefois occasionner une variation de résistance électrique appréciable ($R = 7.10^{-2} \Omega$). Aux extrémités de la nacelle se trouvent des parties de graphite massives dont les faces sont parallèles ; ces parties entrent, à frottement doux, dans un logement pratiqué dans les flasques en cuivre, ce qui permet un contact électrique satisfaisant. Nous n'avons observé l'amorçage d'arcs entre le graphite et le cuivre que lorsque les faces de la nacelle n'étaient plus parfaitement planes.

Le courant continu fourni par une dynamo (génératrice de soudure à l'arc) est amené par des câbles isolés, de 1 cm^2 de section, jusqu'aux flasques.

Chaque flasque (Fig. 1) comporte essentiellement : un ro-dage permettant le raccordement avec l'appareillage en pyrex, un logement dans lequel le câble électrique est serré à l'aide d'une vis, une rainure circulaire munie d'un joint en caoutchouc qui assure l'étanchéité entre la silice et la partie métallique ; enfin quatre orifices garnis par des bagues de nylon, pour assurer l'isolement électrique, permettent le passage de quatre tiges filetées avec écrous servant à plaquer les flasques contre le tube.

Nous avons utilisé un joint en caoutchouc buna para 6 C de 2 mm d'épaisseur, ce dernier est remplacé après chaque expérience, la partie en contact avec la silice n'est pas attaquée par le chlorure de bore, l'étanchéité demeure parfaite durant la manipulation.

Le tube de silice (Fig. 2) est terminé par des sections

coupe a

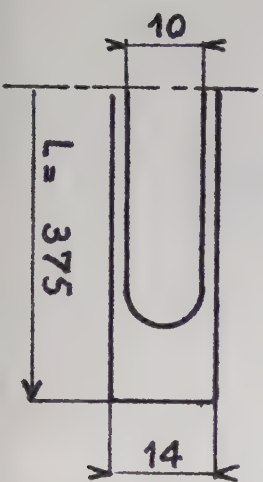
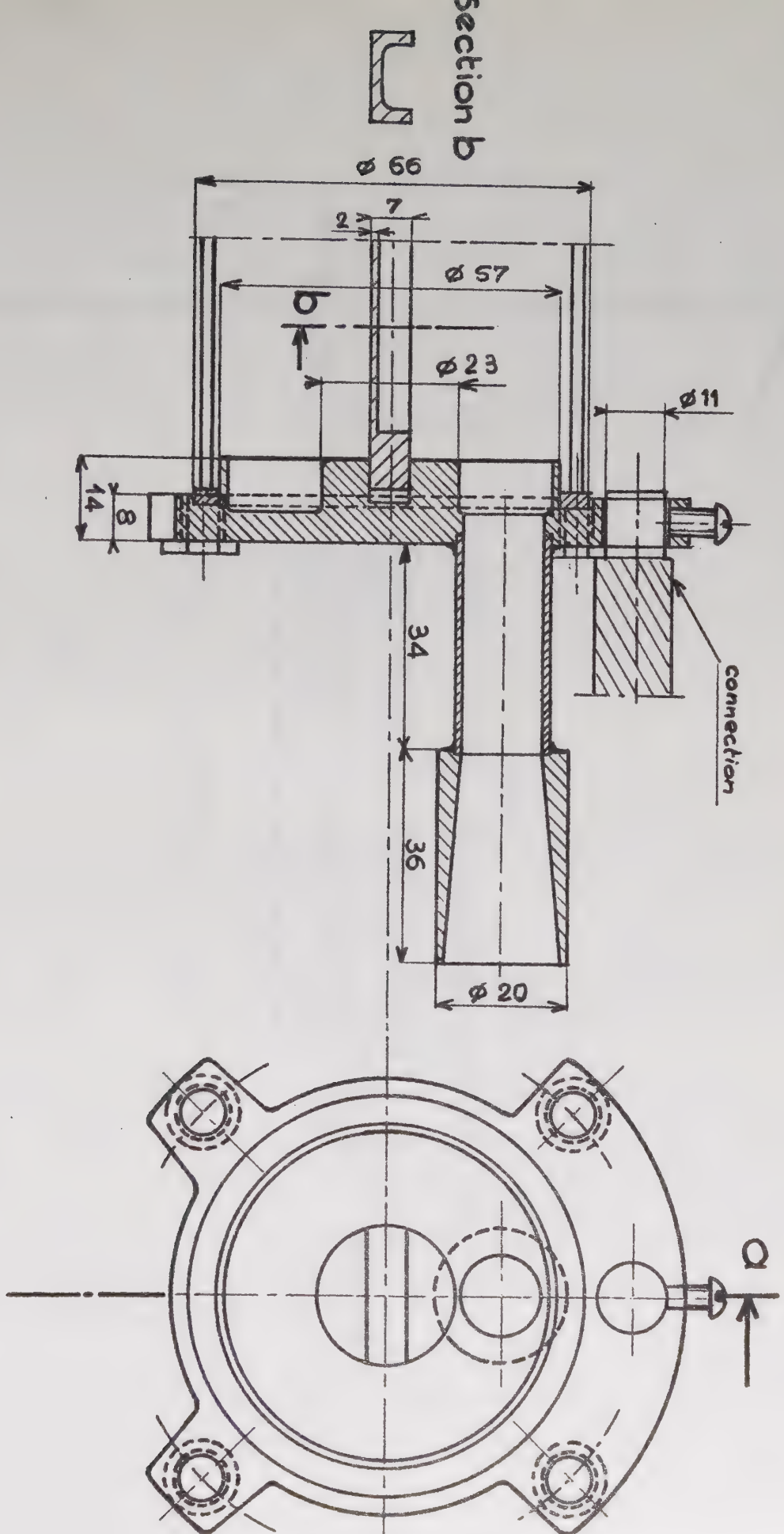


Figure 1

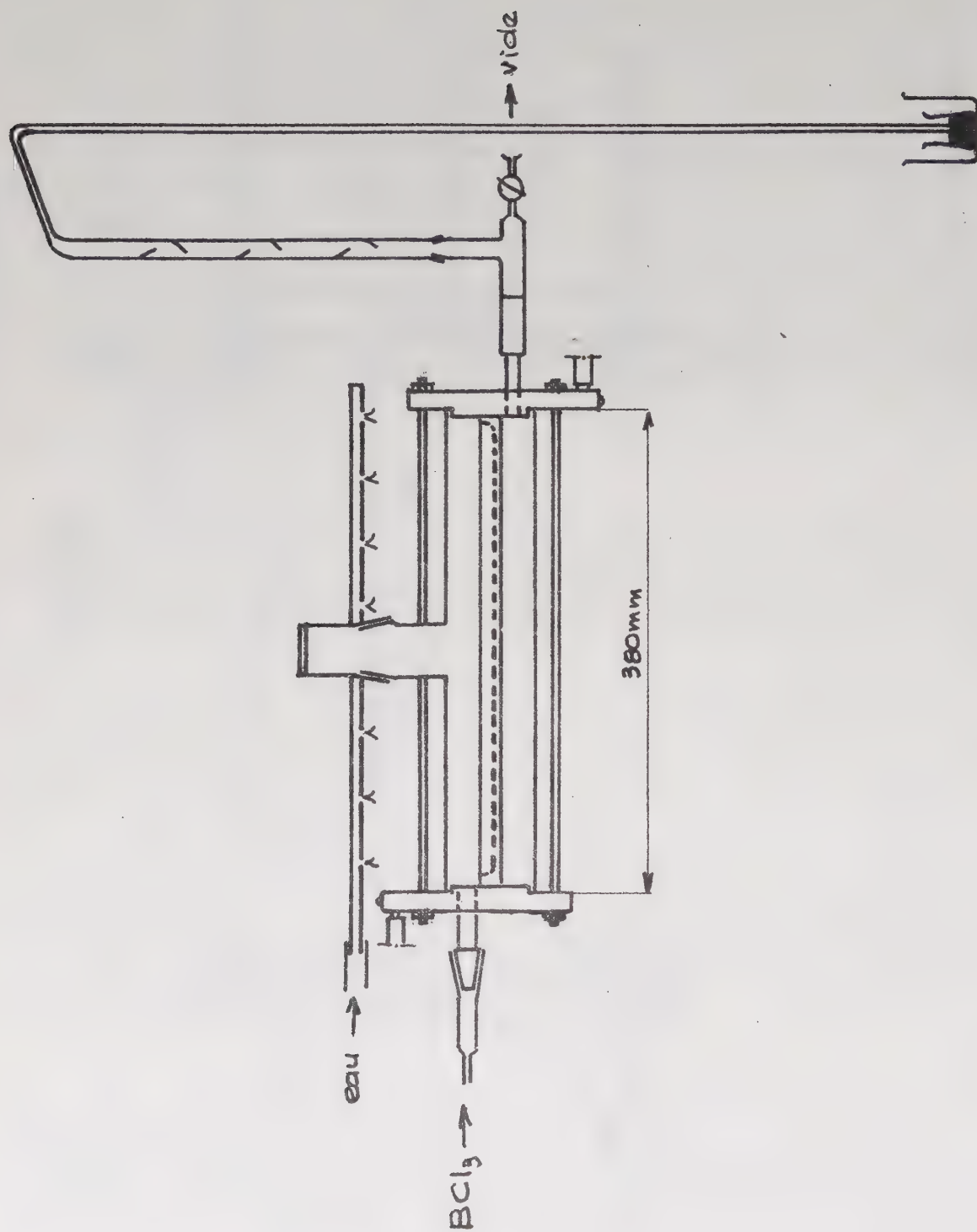


Figure 2 : appareil (ensemble)

parallèles, légèrement "brûlées" ; en son milieu, un tube latéral, muni d'un rodage mâle, permet les visées à travers une lame à faces parallèles de pyrex collée sur le rodage femelle en pyrex correspondant. La puissance consommée à 1000°C par ce four est 2 KW. Un appareil fonctionnant avec des baguettes de carbure de silicium utilise la même énergie pour la même température.

A cause de la volatilité des produits chauffés et de la condensation de leurs vapeurs sur la lame à faces parallèles, la détermination directe des températures est rendue délicate. De plus, le pouvoir émissif des corps chauffés n'étant pas connu, nous avons préféré, après étalonnage, repérer les températures en fonction de la puissance électrique dissipée dans le résistor.

Nous avons procédé ainsi à l'étalonnage :

L'appareillage étant sous vide ou traversé par un faible courant d'un gaz neutre ou réducteur, nous visons le fond de la nacelle à travers la lame à faces parallèles, qui seule n'est pas aspergée d'eau, à l'aide d'un pyromètre à disparition de filament (Chauvin-mou), gradué dans un intervalle de 600 à 1800°C .

Compte-tenu d'une part du facteur de transmission du verre (corrections $+ 8^{\circ}\text{C}$), et d'autre part du pouvoir émissif du graphite (corrections $+ 8^{\circ}\text{C}$ à 1000°C) (38), nous traçons la courbe représentant la variation de la température en fonction de l'intensité ; nous obtenons une droite entre 600 et 1100°C .

Cet étalonnage peut être contrôlé, expérimentalement, par l'observation de la fusion de divers échantillons. Nous vérifions également que la nacelle conserve toujours la même résistance en dépit

d'une utilisation prolongée.

De plus, nous avons essayé, dans la mesure du possible, au début de chaque manipulation et en l'absence du chlorure de bore, de contrôler par pyrométrie la température de la nacelle contenant le produit de départ. Le pouvoir émissif des corps utilisés n'étant pas connu, il faut alors viser dans une anfractuosité du corps chauffé.

Le fait de remplir la nacelle avec des corps faiblement conducteurs ou semi-conducteurs peut modifier les conditions de l'étalonnage, aussi évitons-nous de la garnir compl tement. Quoi qu'il en soit, ce qui représente le plus d'intérêt dans nos essais, c'est de conserver des indications comparables entre elles ; nous estimons pouvoir donner la valeur absolue des températures avec une approximation de l'ordre de 30 C.

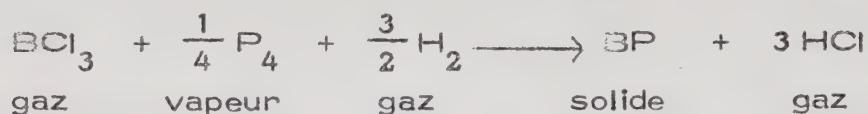
Notons qu'il n'a pas été possible d'utiliser un thermocouple pour contrôler les températures. D'une part, le contact thermique entre la soudure du couple et le fond de la nacelle n'est pas satisfaisant, d'autre part, à température élevée, les couples sont attaqués par les halogénures de bore.

Chapitre III : Préparation du phosphure de bore à partir des halogénures de bore, de phosphore et d'hydrogène

Pour cette étude nous employons un tube de silice chauffé par un four à résistance (puisque les vapeurs de phosphore se condenseraient sur les parois du four décrit au chapitre précédent).

I - Emploi du chlorure de bore.

Nous avons repris la réaction publiée par Williams (8) et Wang (9) et dont le rendement n'est pas précisé.



Cet équilibre a été étudié entre 1193 et 1543°K par Stone (40). La constante qui le régit répond à la formule :

$$\log K = 1,377 - \frac{1550}{T}$$

avec les données thermodynamiques suivantes :

$$\Delta H^\circ = 7090 \text{ cal}$$

$$\Delta S^\circ = 6,30 \text{ cal/degré}$$

$$\Delta F_{1400^\circ\text{K}}^\circ = -1730 \text{ cal}$$

Pour effectuer la réaction, nous opérons dans l'appareillage représenté par la figure 3 et mis préalablement sous vide. Le mélange gazeux, préparé par passage à 450 - 500°C de chlorure de bore et d'hydrogène en excès sur du phosphore rouge, réagit dans la partie du tube de silice (rodé aux deux extrémités) chauffée à

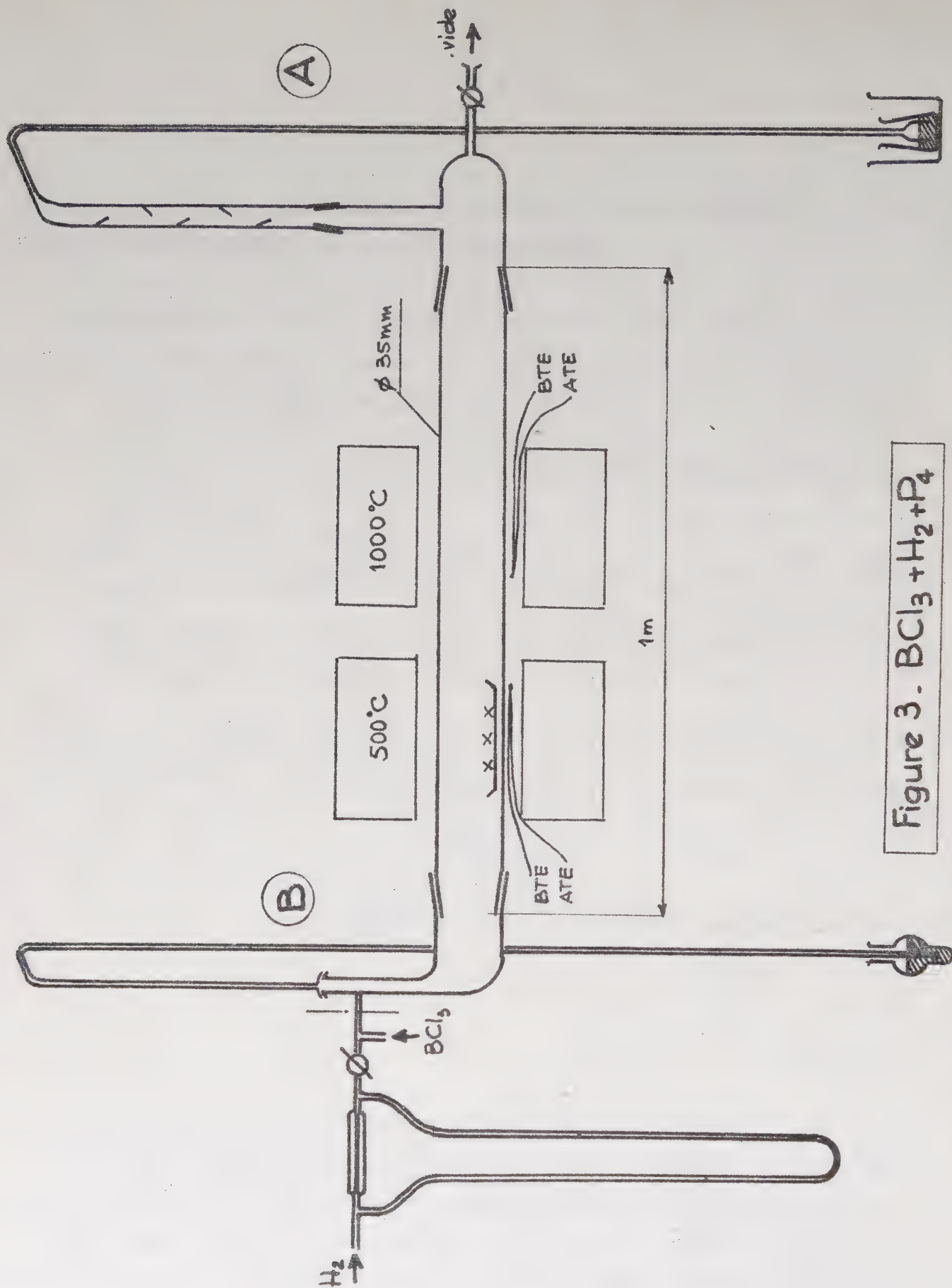


Figure 3. $\text{BCl}_3 + \text{H}_2 + \text{P}_4$

1000 - 1050°C. A la sortie du four, le tube se recouvre intérieurement d'un film brillant et noir de phosphure de bore.

Le chlorure de bore liquide, fourni par Koch Light, Grande Bretagne (pureté 99,9 %) ou Mathieson, U.S.A. (99,5 %) est contenu dans une bouteille d'acier munie d'un pointeau. Le phosphore rouge amorphe, fourni par les Produits Chimiques Coignet (Lyon) a la composition suivante :

phosphore total : 98 - 99,5 %

alumine : 0,3 % max.

fer : 0,1 % max.

silice : 0,5 % max.

Pour connaître le débit de chlorure de bore (à 12,5°C) la meilleure méthode consiste à peser la bouteille avant et après la manipulation, en gardant un débit constant. En effet, il s'est avéré très difficile d'utiliser un débitmètre à tube capillaire car, à part le mercure, il n'existe que peu de liquides inertes vis-à-vis du chlorure de bore (alcane, chlorure de méthyle ou de propyle, benzène, chlorobenzène, tétrachlorure de carbone). Encore faut-il noter que le chlorure de bore est soluble dans ces produits et que certains d'entre eux sont très volatils. Enfin, il faut rappeler que les halogénures de bore s'hydrolysent instantanément et qu'ils se complexent avec les corps contenant de l'oxygène, de l'azote ou du soufre, ce qui augmente les difficultés.

Le débit d'hydrogène est donné par un débitmètre à tube capillaire, l'heptane servant de liquide manométrique ; l'appareil est étalonné en utilisant un compteur à gaz (à eau).

Le phosphore rouge, contenu dans une nacelle de graphite ou de silice, placée à une extrémité du tube de silice, est porté à une température telle qu'il possède une tension de vapeur suffisante. La formule (41)

$$\log P_{\text{atm.}} = - 4296/T + 6,404 \quad 320^{\circ}\text{C} < t^{\circ} < 500^{\circ}\text{C}$$

montre qu'à 450°C cette tension de vapeur est de 1,6 atmosphère.

Dans ces conditions, le tube de silice est chauffé par deux fours électriques, construits par nos soins, le premier à résistance (450°C), le second de même type ou à baguettes de carbure de silicium (1000°C). Les températures sont contrôlées à l'aide de thermocouples chromel-alumel (BTE - ATE).

Après réaction les gaz s'échappent par le joint A dans du mercure ou de l'huile de vaseline ou mieux encore, dans du polychloropropane, liquide dans lequel il se produit moins de bouchons d'acide borique. Le tube A présente des pointes analogues à celles d'une colonne de Vigreux, ceci afin d'arrêter le phosphore ou ses produits d'addition entraînés par le courant gazeux.

L'appareil comporte un manomètre de sûreté B.

Les rodages sont graissés avec de la lanoline si la manipulation est de courte durée, sinon il est préférable d'employer une graisse Voltaef (résines fluorées)⁹⁰.

Les produits récupérés dans le tube (phosphore de bore, phosphore ou ses produits d'addition) sont traités à l'ébullition par une lessive de soude concentrée, dans ces conditions seul le phosphore de

bore n'est pas attaqué.

Le rendement n'est pas très significatif puisque nous opérons en présence d'un excès de phosphore et dans un courant de chlorure de bore ; il serait perfectible si nous condensons l'halogénuré à la sortie du tube pour le recycler. Donnons cependant un exemple.

Après 5 heures de manipulation à 1060°C , le phosphore a été chauffé à 510°C , nous avons recueilli 5,9 g de phosphure de bore. Dans ces conditions, il a été consommé 12,1 g de phosphore, le débit horaire de chlorure de bore a été de 1,756 litre, celui d'hydrogène environ cinq fois plus important.

Le rendement calculé soit par rapport au phosphore, soit par rapport à l'halogénure de bore, est de l'ordre de 36 %.

Il est à noter que nous n'avons pas pu obtenir le dépôt d'un film de phosphure de bore sur un support de graphite ou de molybdène placé à la sortie du four réactionnel.

Par ailleurs, le chauffage à l'autoclave pendant 8 h à 300°C d'un mélange de chlorure de bore, de phosphore et d'hydrogène, la pression initiale à température ordinaire étant de 56 kg/cm^2 , n'a pas permis d'obtenir du phosphure de bore. Nous avons vérifié par chromatographie en phase gazeuse du gaz obtenu en fin de réaction qu'il ne s'est pas formé de boranes ; nous aurions en effet trouvé du diborane dans la phase gazeuse puisque le composé d'addition $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{PH}_3$ formé entre -110 et -30°C , par action du diborane sur les phosphines, se dissocie en ses molécules constituantes au-dessus de -30°C (42).

Concernant le mécanisme de la synthèse du phosphure de bore, nous pouvons noter les points suivants.

La température minimale de formation est comprise entre 700 et 800°C (8) (9), la température optimale 1000°C (9).

Williams a constaté qu'à 900°C, en l'absence de phosphore, le chlorure de bore n'est pas réduit par l'hydrogène avec formation de bore ; il en déduit que le phosphure de bore ne se forme pas au cours de la réaction à partir de bore et de phosphore (8). Par contre, Campbell indique une réduction possible du chlorure de bore entre 800 et 1600°C (43).

Nous avons vérifié qu'en l'absence d'hydrogène, il n'est pas possible de former du phosphure de bore au départ de chlorure de bore et de phosphore seuls (8) ; nous obtenons seulement un composé d'addition jaune orangé, contenant du bore, du phosphore et du chlore (9), peut être BPCl_2 (8), lequel est réduit par l'hydrogène à 1000°C en phosphure de bore (9).

On peut noter à ce sujet que le chlorure ou le bromure de bore ne réagissent pas sur le phosphore blanc à la température ordinaire (44).

Par contre, nous avons constaté, en opérant seulement avec du phosphore et de l'hydrogène, la formation de phosphine PH_3 ; bien que ce corps soit, à l'équilibre, dissocié en ses éléments dès 400 ou 500°C, il est possible de recueillir ce gaz après un passage rapide dans le four chauffé à 1000°C, les phosphines autoinflammables peuvent alors brûler à la sortie de l'appareil (A. Fig. 3).

Nous pouvons donc admettre qu'au cours de la réaction il y a formation du composé d'addition $\text{BCl}_3 \cdot \text{PH}_3$, corps analogue à $\text{BBr}_3 \cdot \text{PH}_3$ (4), et qu'on peut obtenir dès 20°C (45). Ce composé, chauffé à 1000°C , donnerait ensuite du phosphure de bore cristallisé. La décomposition thermique du composé $\text{BCl}_3 \cdot \text{PH}_3$ constitue d'ailleurs une méthode de préparation du phosphure de bore (8) (14).

Notons que lorsque la température de dissociation est égale à 300°C , le composé $\text{BBr}_3 \cdot \text{PH}_3$ permet d'obtenir du phosphure de bore amorphe (4) (8).

Espérant obtenir un meilleur rendement ou avoir une réaction plus facile, nous avons effectué la préparation au départ de bromure de bore.

II - Emploi du bromure de bore.

Les conditions opératoires sont les mêmes que les précédentes.

Le débit de bromure de bore (fourni par Light, Grande Bretagne, en ampoules scellées) est mesuré de la façon suivante. Une burette graduée laisse tomber, à intervalles réguliers, des gouttes d'halogénure dans un tube en U plongé dans un bain-marie où il se vaporise (à BBr_3 : $90,1^\circ\text{C}$) (Fig. 4) ; le courant d'hydrogène entraîne le bromure de bore dans le tube de silice déjà représenté par la figure 3.

Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants, étant entendu que le rendement serait perfectible si nous recyclions cet halogénure.

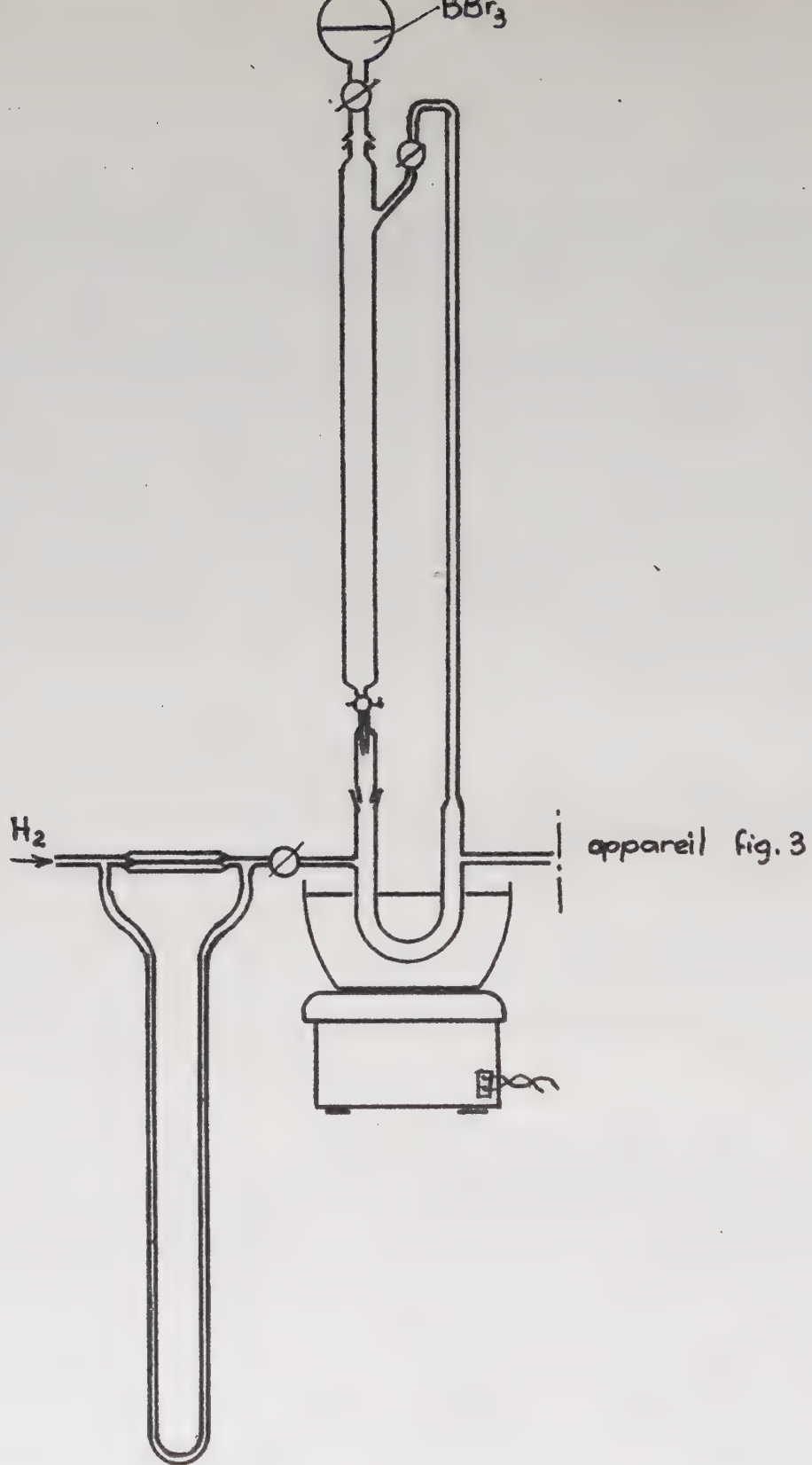


Figure 4. $\text{BBr}_3 + \text{H}_2(+\text{P}_4)$

température de réaction °C	:	rapport molaire $\frac{H_2}{BBr_3}$	:	volume de bromure de bore liquide utilisé cm ³
975 - 1015	:	10,9	:	5,0
940 - 950	:	10,0	:	0,8

débit gazeux total horaire $H_2 + BBr_3$	:	durée de l'opération	:	poids de BP formé	:	rendement % calculé par rapport à BBr_3
litres	:		:	g	:	
11,8	:	1 h 50 mn	:	0,8	:	36,2
2,75	:	6 h 30 mn	:	1,0	:	33,2

TABLEAU 1

III - Emploi de l'iodure de bore.

L'iodure de bore (sb 210°C) utilisé a été fourni par Light (Grande Bretagne) ; une autre partie a été préparée au laboratoire par M.H. Mongeot (46), à partir d'iode et de borohydrures alcalins en solution dans l'hexane ou l'heptane.

L'iodure de bore, solide, conservé dans des ampoules scellées, est introduit dans le tube de silice, à gauche de la nacelle contenant le phosphore (Fig. 3) ; il est vaporisé par chauffage au moyen d'un bec Bunsen. Le mélange gazeux constitué par l'iodure de bore et l'hydrogène passe sur le phosphore rouge chauffé à 480°C, puis traverse la zone du tube de silice chauffée à 900 - 1000°C.

Le rendement en phosphure de bore cristallisé, déposé sur le tube, est faible. En effet, parallèlement à cette réaction de synthèse, la vapeur d'iodure de bore agit sur le phosphore en donnant, d'après Moissan (3), un dégagement de vapeurs d'iode et de phosphore, et il reste "un résidu de couleur grisâtre fixe et infusible".

Nous avons constaté que ce résidu gris, amorphe, est volatil dans le dard de la flamme gaz de ville - oxygène.

Il est pratiquement soluble en totalité dans l'acide sulfurique concentré et chaud ; par contre, il est insoluble dans l'eau de Javel, la soude, les acides chlorhydrique ou nitrique, l'eau régale, concentrés et chauds ainsi que dans le sulfure de carbone à chaud.

En particulier, l'action de l'acide sulfurique ou de l'eau de Javel, en présence d'acide acétique et de tétrachlorure de carbone, ne révèle pas la présence d'iode.

Après mise en solution du résidu dans le mélange sulfonitrique à l'ébullition, nous avons mis en évidence, d'une part l'ion PO_4^{3-} (précipitation du phospho-molybdate d'ammonium) et d'autre part, l'acide borique (combustion du borate de méthyle). On conduit le dosage comme dans le cas du phosphure de bore (Cf. Chap.VII). Ce résidu, de composition non stoechiométrique, contient une forte proportion de phosphore, du bore et ne contient pas d'iode. Sa réduction à 900°C par l'hydrogène donne du bore amorphe, que l'on caractérise comme précédemment.

Après passage du chlorure ou du bromure de bore sur le phosphore rouge, nous n'avons pas observé de changement notable dans l'aspect du phosphore restant.

En résumé, en faisant agir un léger courant de chlorure ou de bromure de bore sur du phosphore en présence d'hydrogène, on obtient du phosphure de bore avec un rendement de l'ordre de 36 %. La manipulation est plus facile avec le chlorure, qui, de plus, est cinq fois moins coûteux que le bromure.

Toutefois les essais sont longs et l'appareillage de silice est attaqué ; aussi nous sommes nous orientés vers la réaction des halogénures de bore sur les phosphures métalliques, nous utilisons le four à parois refroidies lorsque nous employons le chlorure de bore.

Chapitre IV : Préparation du phosphure de bore à partir des halogénures de bore et des phosphures métalliques.

Nous avons préparé, par synthèse directe (53) les phosphures d'aluminium et de magnésium utilisés pour ce travail, en mélangeant des quantités stoechiométriques de phosphore rouge et de poudre métallique dans un creuset couvert de terre ou d'acier inoxydable. La réaction, très violente avec le magnésium (Cf. tableau 2 ci-après), peut être amorcée en chauffant le mélange en un point au moyen d'une résistance électrique portée au rouge.

Pour diminuer l'oxydation lors de la synthèse, nous plaçons, avant la réaction, un morceau de carboglace au fond du creuset ; l'enceinte est ainsi purgée d'air. Mais il est impossible, en opérant dans ces conditions, d'empêcher, au moins partiellement, une combustion et une volatilisation du phosphore, aussi obtient-on des produits contenant des oxydes ou des phosphates.

Les autres phosphures utilisés sont des produits industriels fournis par les Produits Chimiques Coignet (Lyon). Nous avons employé :

- du phosphure mixte d'aluminium et de magnésium, dont les teneurs sont :

Al	22 - 25 %
Mg	22 - 25 %
P	40 - 45 %

soit globalement :

Al_2P_2	54 %
Mg_3P_2	46 %

- du phosphure de zinc Zn_3P_2 qui contient 75 % de zinc (total) et entre 19 et 21 % de phosphore actif, la teneur théorique étant 24,0 %.

- du phosphure de calcium Ca_3P_2 titrant 20 - 22 % de phosphore (teneur théorique 34 %).

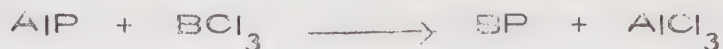
- du "ferro phosphore" contenant 20 - 30 % de phosphore.

- du phosphure de nickel dont la teneur en phosphore est 18,85 %.

De plus, les Etablissements Barthélemy et Champigneulle (Nancy) nous ont fourni du phosphure de cuivre à 14,5 % de phosphore et du phosphure d'étain à 5 % de phosphore.

I - Action du chlorure de bore sur les phosphures métalliques.

Williams (8) et Wang (9) signalent l'action du chlorure de bore sur le phosphure d'aluminium à 1000°C,



avec un rendement par rapport au phosphure converti en phosphure de bore égal à 84,5 % (8) ou compris entre 80,6 et 95,7 % (9).

Ces auteurs travaillant dans un tube de silice, chauffé par un four à résistance, le tube de silice doit être corrodé et les produits formés pollués par la présence de silicium ; aussi, pour une étude portant sur une série de phosphures métalliques, avons-nous utilisé l'appareil décrit au chapitre II.

Les données thermodynamiques concernant les produits utilisés

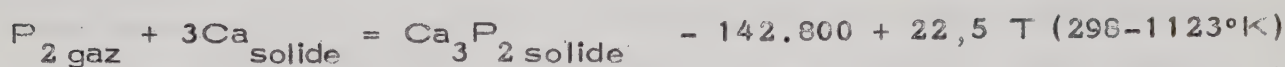
(principalement l'entropie et les capacités calorifiques à pression constante) sont souvent inconnues ou contradictoires, de plus il nous est arrivé d'employer des phosphures métalliques de composition non stoechiométrique. Faute de renseignements suffisants, nous n'avons donc pu calculer la variation d'énergie libre, mais seulement la variation d'enthalpie.

Le tableau 2, ci-après, résume les valeurs trouvées dans la littérature pour l'entropie S et l'enthalpie ΔH des corps utilisés.

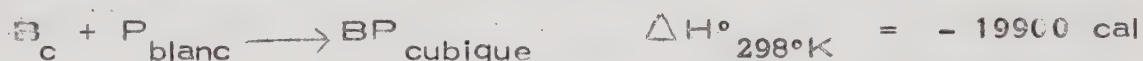
Composés	$-\Delta H_{298} \text{ kcal/mole}$	$S_{298} \text{ cal. deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$	Réf.	:
	:	:	:	:
BCl_3 gaz	$97,3 \pm 5$	$69,3 \pm 0,5$	47	:
AlP solide	29 ± 2	:	48	:
AlCl_3 s	$168,7 \pm 0,5$	$26,3 \pm 2,5$	47	:
Mg_3P_2 s	$128,0$	:	47	:
	$118,0$	:	49	:
MgCl_2 s	$153,4 \pm 0,2$	$21,4 \pm 0,2$	47	:
Zn_3P_2 s	98 ± 3	:	50	:
	$55,03 \pm 1,5$	:	51 (a)	:
	$53,37 \pm 0,35$	:	51 (b) 49	:
ZnCl_2 s	$99,5 \pm 0,3$	$25,9 \pm 1,0$	47	:
Ca_3P_2 s	125 ± 1	:	60	:
	$120,0 \pm 6,0$	:	47	:
CaCl_2 s	$189,5 \pm 2,0$	$27,2 \pm 0,4$	47	:

TABLÉAU 2

De plus Gosh (52) a calculé l'énergie libre ΔG_T cal correspondant à la synthèse des phosphures de calcium et de magnésium.



Par ailleurs, Stone (40) a calculé l'enthalpie de formation du phosphure de bore au départ de chlorure de bore, de phosphore et d'hydrogène, il donne :



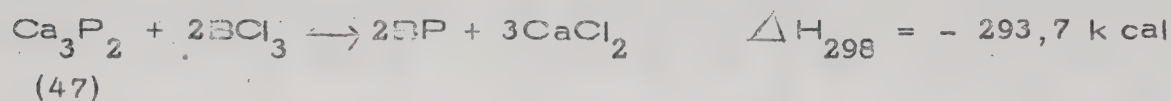
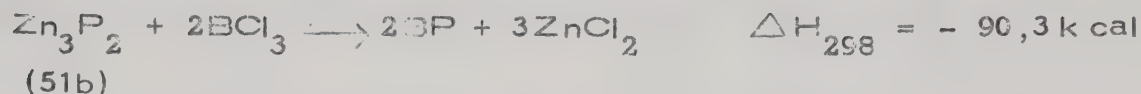
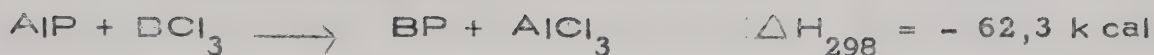
De son côté, Medvedeva (17), utilisant l'entropie de corps voisins (AlN, SiC), indique, pour le même type de réaction à partir du sous-bromure de bore BBr à 1200°C,

$$H_f = 99,6 \pm 0,3 \text{ k cal/mole}$$

Enfin Wang (9) a déterminé la chaleur de formation du phosphure de bore BP d'après sa tension de décomposition en phosphore et sous-phosphure de bore $B_{13}P_2$. Il donne

$$\Delta H^\circ_{298} = - 15,6 \text{ k cal}$$

Pour calculer les variations d'enthalpie à 25°C, nous choisissons arbitrairement la valeur moyenne donnée par Stone (40) pour l'enthalpie de formation du phosphure de bore cubique. Pour les autres corps, nous admettons les valeurs les plus proches de la moyenne ou les plus récemment publiées (Cf. tableau 2). Seul le chlorure de bore est considéré à l'état gazeux, les autres réactifs sont pris à l'état solide. Nous obtenons ainsi :



Ces résultats, approximatifs, permettent de penser que ces diverses réactions sont possibles.

Cependant, comme nous utilisons le four à parois refroidies, nous sommes très éloignés des conditions d'équilibre.

Le mode opératoire est le suivant.

Le phosphore métallique pulvérisé est placé dans la nacelle de graphite, un lent courant de chlorure de bore traverse le tube de silice et le chlorure métallique qui se forme, et éventuellement une partie du phosphore métallique sublimé, se déposent sur la paroi du four. En fin d'opération, le produit restant dans la nacelle est traité par l'acide chlorhydrique à l'ébullition pour détruire le phosphore métallique qui n'a pas été attaqué. Il reste du phosphore de bore cristallisé sous forme d'une poudre de couleur marron.

Le tableau 3, ci-après, résume les résultats obtenus.

Essais	Phosphore utilisé	Poids initial g	Durée	Température °C	Poids BP formé g	Rdt % par rapport au phosphore initial	Rdt % par rapport au phosphore mé- tallique transformé
a b	AlP	7,6	1 h 10, 2 h	1010	4,6	84,0	90,2
c	Mg ₃ P ₂	13,4	1 h 10	1020	3,8	45,7	58,4
	Mg ₃ P ₂	10,8	2 h	1020	5,0	74,6	80,6
	Al ₂ P ₃ 54 % Mg ₃ P ₂ 46 %	21,9	1 h 10	1020	10,9	82-92	
	Zn ₃ P ₂	20,2	1 h 10	950	2,7	41,5	76,2
	Zn ₃ P ₂	24,7	1 h 10	1020	6,1	76,2	76,4
	Zn ₃ P ₂	22,2	1 h 10	1085	5,4	75,0	76,4
d	Zn ₃ P ₂	22,55	35 mn	900	5,9	81,0	83,8
			35 mn	1040			

TABEAU 3

Il convient de noter que le phosphure d'aluminium est stable jusqu'à 1000°C (53) ou même jusqu'à 1100°C (40) en atmosphère inerte, et que le phosphure de zinc commence à se sublimer dès 950°C (9) (48), ce qui explique le meilleur rendement obtenu lorsque la température de réaction est plus basse (essai d).

Lorsque nous faisons réagir du chlorure de bore sur les phosphures d'aluminium, de magnésium ou de zinc, dans un tube de silice chauffé par un four à résistance à $1000 - 1100^{\circ}\text{C}$, nous obtenons un peu de phosphure de bore, par réaction en phase gazeuse, qui se dépose sous la forme d'un film noir ou rouge à la sortie du tube. La majeure partie du phosphure de bore formé, se retrouve, dans la nacelle qui contenait le phosphure métallique de départ.

Dans le four à parois refroidies on peut noter aussi qu'avec le phosphure de zinc, le fait d'ajouter de l'hydrogène au chlorure de bore ne modifie pas le rendement à 1050°C (essai e).

Traités à 1000°C , le phosphure de calcium et le ferro-phosphore ne permettent d'obtenir que de faibles quantités de phosphure de bore difficile à séparer des borures métalliques formés et de composés contenant à la fois du fer, du bore et du phosphore.

Par ailleurs, les phosphures de nickel, de cuivre et d'étain (pour ce dernier même en présence d'un excès de phosphore) ne donnent pas de phosphure de bore.

Wang (9) n'avait observé aucune réaction entre le chlorure de bore et le phosphure de zinc chauffés à 1000°C dans un tube de silice. Nous obtenons, au contraire, à 980°C , du phosphure de bore avec un rendement de 87 % par rapport au phosphure transformé ou

de 54,5 % par rapport au phosphure métallique initial, ce qui démontre la supériorité du four à parois refroidies. Cependant, ce même auteur (22) dit avoir préparé tout récemment du phosphure de bore très pur (99,99 %) à partir de phosphure de zinc en faisant passer un courant de chlorure ou de bromure de bore mélangé à de l'argon à travers un tube de silice contenant du phosphure de zinc, chauffé à 1000°C par un four ; mais il n'indique ni le rendement, ni la méthode d'analyse.

II - Action du bromure de bore sur les phosphures métalliques.

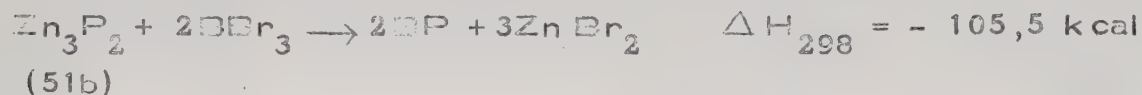
Nous pouvons calculer, comme dans le cas précédent, la variation d'enthalpie à 25°C. Les valeurs du tableau 4 sont données par les tables de Kubaschewski et Evans (47).

composés	:	$-\Delta H_{298}^k$ cal/mole	:	S_{298} cal. deg. $^{-1}$ mole $^{-1}$	:
	:		:		:
BBr ₃ liquide	:	57,9 $\pm$ 1,2	:	53,9 $\pm$ 2,5	:
AlBr ₃ solide	:	125,8 $\pm$ 4,0	:	49,0 $\pm$ 5,0	:
MgBr ₂ s	:	123,7 $\pm$ 1,0	:		:
ZnBr ₂ s	:	78,3 $\pm$ 0,5	:	32,7 $\pm$ 1,0	:
CaBr ₂ s	:	101,3 $\pm$ 3,0	:	32,0 $\pm$ 2,5	:

TABLERAU 4

Nous choisissons les mêmes constantes que dans le paragraphe précédent (Cf. tableau 2). Seul le bromure de bore est considéré à l'état liquide, les autres réactifs sont pris à l'état solide.

Nous avons ainsi :



Ces résultats tendent à prouver que les réactions sont possibles.

On ne peut utiliser pour faire la réaction le four comportant un tube de silice refroidi par aspersion d'eau car le bromure de bore qui bout à 90°C serait condensé. Un refroidissement homogène du tube, sur toute sa longueur, au moyen d'un jet d'air comprimé, serait difficile à réaliser.

Nous avons donc employé un tube de silice chauffé au moyen d'un four à résistance à 950°C. Les phosphures métalliques sont placés dans des nacelles de graphite. Le bromure de bore, contenu dans un piège, est maintenu à l'ébullition dans un bain-marie, un courant d'argon traverse le piège et entraîne l'halogénure. Nous opérons donc en présence d'un excès de bromure de bore. Cet halogénure de bore réagit sur les phosphures métalliques comme le chlorure. Nous obtenons du phosphure de bore par action sur les phosphures de zinc (réaction déjà décrite (22)), d'aluminium, de magnésium, et sur le phosphure mixte d'aluminium et de magnésium. Le phosphure de calcium et le ferrophosphore conduisent à du phosphure de bore impur.

III - Action de l'iodure de bore sur les phosphures métalliques.

Nous avons les constantes thermodynamiques suivantes :

composés	$:-\Delta H_{298}$ k cal/mole	$: S_{298}$ cal.deg. ⁻¹ mole ⁻¹	Réf.	:
El ₃ solide	: 9,24 ± 0,8	:	: 54	:
AlI ₃ s	: 74,1 ± 1,2	:	: 47	:
MgI ₂ s	: 86,0 ± 1,0	:	: 47	:
ZnI ₂ s	: 50,0 ± 0,3	: 38,5 ± 1,0	: 47	:

TABLEAU 5

En choisissant les mêmes valeurs qu'au paragraphe I (Cf. tableau 2) et en considérant tous les réactifs à l'état solide, nous pouvons calculer les variations d'enthalpie des réactions suivantes à 25°C.



Les réactions semblent possibles.

Nous opérons comme avec le bromure de bore. L'iodure de bore solide est placé dans le tube de silice, à gauche des nacelles contenant les phosphures métalliques. L'halogénure, vaporisé par chauffage au moyen d'un bec Bunsen, est entraîné par un courant d'argon,

et passe, à 900°C, sur les phosphures d'aluminium, de magnésium et de zinc.

Nous obtenons toujours du phosphure de bore pur, en particulier il ne contient pas de bore libre, lequel aurait pu se former par décomposition thermique de l'iodure de bore.

En conclusion, l'action du chlorure de bore, dans le four à parois refroidies, sur les phosphures d'aluminium, de magnésium, et surtout de zinc, représente le mode de préparation du phosphure de bore le plus intéressant. Nous obtenons des produits purs avec des rendements très importants. Les manipulations sont de courte durée et l'appareillage n'est pas attaqué.

Par contre, les réactions à partir de bromure ou d'iodure de bore n'offrent pas les mêmes avantages. Ces halogénures sont plus délicats à manipuler et plus onéreux que le chlorure de bore. Les expériences conduites dans un tube de silice chauffé par un four durent plus longtemps, l'iodure ou le bromure de bore ont tendance à se condenser dans les parties froides de l'appareillage, lequel est corrodé.

Chapitre V : Autres essais de préparation du phosphure de bore.

Ces préparations font appel à des composés variés.

Nous avons tenté de préparer le phosphure de bore par l'action du mélange chlorure de bore - hydrogène sur le trichlorure de phosphore par passage, soit dans un tube chaud, soit sur un filament incandescent (méthode de Van Arkel). L'action du trichlorure de phosphore sur le borure de calcium, et enfin la réduction du phosphate de bore ne permettent pas d'obtenir le phosphure de bore.

I - Action du trichlorure de bore sur le trichlorure de phosphore en présence d'hydrogène.

Nous avons repris la réaction signalée par Greiner (16) à 900 - 1000°C, et publiée sans détails expérimentaux.



Nous procédons ainsi.

Un mélange de chlorure de bore et d'hydrogène barbote dans un piège contenant du trichlorure de phosphore, maintenu à l'ébullition (75°C). Les gaz traversent ensuite un tube de silice chauffé par un four à résistance. Le phosphure de bore formé se dépose sous forme d'un film noir. Nous avons pu préciser que la température minimum de synthèse est 800°C.

À ce propos nous pouvons noter que Stieber (55) déclare

avoir obtenu un solide blanc, de formule $\text{BCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$, en mélangeant les constituants entre -80°C et la température ordinaire.

Ceci n'a pas été vérifié par Holmes (56). En effet, le chlorure de phosphore absorbant l'oxygène instantanément pour donner l'oxychlorure de phosphore POCl_3 , Holmes a montré qu'il s'agit du composé $\text{POCl}_3 \cdot \text{BCl}_3$, résultat que nous confirmons.

II - Méthode de Van Arkel.

Greiner (16) prépare des composés de bore et de phosphore par réduction d'un mélange de chlorure de bore et de trichlorure de phosphore en présence d'hydrogène sur un filament incandescent de tungstène ou de tantale. La teneur en phosphore est comprise entre $7 \cdot 10^{-4}$ et 14,7 atomes %, cette dernière valeur correspondant au composé $\text{B}_{5,8}\text{P}$.

Nous opérons de la façon suivante.

Le mélange de chlorure de bore et de trichlorure de phosphore préparé, comme il est dit au paragraphe précédent, traverse un tube de silice dans lequel est tendu un fil de tungstène de 0,2 mm de diamètre, chauffé électriquement à 1000°C (Fig. 5). Le courant est amené par des fils de cuivre qui traversent les bouchons de caoutchouc placés à chaque extrémité du tube ; la jonction avec le filament de tungstène est assurée par un serre-fils.

Il convient de noter qu'il n'est pas possible d'opérer uniquement avec le mélange des deux halogénures car le chlore formé attaque le tungstène dès 300°C pour donner le chlorure WCl_6 ; la présence d'hydrogène est indispensable, l'acide chlorhydrique formé étant stable

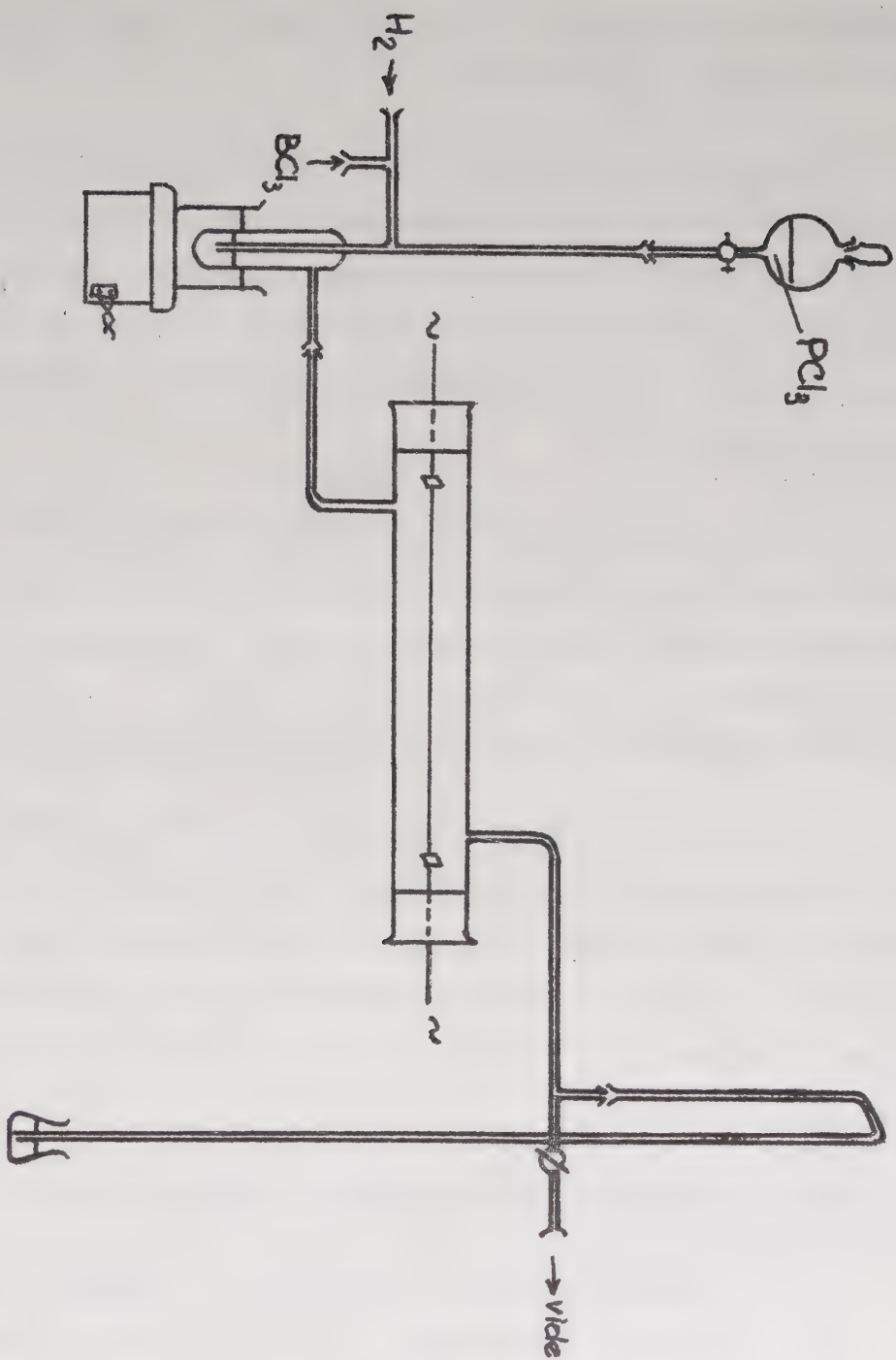


Figure 5. Méthode de Van Arkel

dans les conditions opératoires. Au début de la manipulation on protège le fil en déposant une mince couche de bore par passage du mélange chlorure de bore-hydrogène (16) (43) (57), puis on opère avec le mélange ternaire pendant 4 à 6 heures.

Sur la paroi du tube nous observons un dépôt constitué par du phosphore rouge et son composé d'addition avec le chlorure de bore. L'étude aux rayons X n'a pas révélé la présence de phosphore ou de sous-phosphore de bore dans le dépôt formé sur le fil (le diamètre final est 1,5 mm.). Nous n'avons pas cherché à identifier la nature des produits formés.

La réaction, qui avait lieu dans un four, a été transposée ici dans des conditions défavorables, la surface chaude est bien moindre ce qui explique l'échec de la méthode de Van Arkel dans ce cas.

III - Action du trichlorure de phosphore sur le borure de calcium.

Contrairement à ce que nous pensions, l'action du trichlorure de phosphore sur le borure de calcium (en provenance du Borax Français) ne permet pas d'obtenir du phosphore de bore ; on observe seulement à 1000°C un dépôt de phosphore, dû à la dissociation thermique de l'halogénure de phosphore. Le borure de calcium ne réagit pas.

IV - Essai de réduction du phosphate de bore.

Le phosphate de bore PO_4B , ou anhydride mixte $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3$, est préparé en mélangeant à 90°C les suspensions aqueuses équimoléculaires d'acide orthophosphorique et d'acide borique. Ce mélange est séché à l'étuve à 150-160°C, puis chauffé au bain de sable jusqu'à poids constant (58).

Nous préparons un mélange pulvérisé de phosphate de bore (6,8 g) et de graphite (3 g), qui correspond à la réaction :



Ce mélange est porté à 1000°C, sous vide, dans le four à parois refroidies. Après traitement du produit final par l'acide chlorhydrique dilué à l'ébullition, l'examen aux rayons X ne révèle pas la présence de phosphure de bore. L'anhydride phosphorique est réduit par le graphite en phosphore, l'anhydride borique en bore.

Un mélange de phosphate de bore (3,2 g) et de poudre d'aluminium (3,8 g), traité dans les mêmes conditions, donne de plus du phosphure d'aluminium et de l'alumine, la réaction est violente. Berger (59) a constaté que le phosphate de bore est totalement réduit par aluminothermie ; il se produit des vapeurs de phosphore qui brûlent à l'air.

La réduction du phosphate de bore par l'hydrogène est partielle et ne conduit pas non plus à la formation de phosphure de bore. La réaction est complexe ; on obtient du phosphore, des phosphines, du bore et de l'anhydride borique.

Au total, le phosphate de bore se comporte comme le mélange des deux anhydrides, lesquels, en fonction de notre mode opératoire, sont réduits indépendamment l'un de l'autre ; le phosphore se condense et ne peut se combiner avec le bore.

Chapitre VI : Propriétés du phosphure de bore.

Nous envisagerons successivement les propriétés chimiques, la stabilité thermique et les propriétés physiques.

I - Propriétés chimiques.

Le phosphure de bore peut se présenter sous deux formes cristallographiques, amorphe ou cristallisée. Leurs propriétés sont très différentes.

1/ Phosphure de bore amorphe.

Les premiers auteurs (3) (4) ont préparé un produit amorphe, ce qui a été vérifié par la suite (8). Ce corps n'est pas très stable. Citons en quelques propriétés (61).

Ce phosphure de bore se présente sous la forme d'une poudre de couleur marron. Il est décomposé par une solution concentrée de soude, à l'ébullition, avec dégagement de phosphine. L'eau bouillante est sans action, mais avec la vapeur d'eau à 400°C il y a formation d'acide borique et de phosphine. Les acides chlorhydrique, iodhydrique et sulfurique concentrés et froids ne l'attaquent pas. Par contre, l'acide fluorhydrique réagit sur le phosphure de bore au rouge sombre, l'acide iodhydrique à température plus élevée. Il s'enflamme au contact de l'acide nitrique concentré et des nitrates alcalins fondus. Il brûle dans l'oxygène à 200°C en donnant des oxydes de bore et de phosphore. La vapeur de soufre ou l'acide sulfhydrique l'attaquent au rouge sombre pour donner du sulfure de bore et des phosphines. Le chlore réagit à froid avec incandescence, le brome à chaud ; par contre

L'iode est sans action au rouge sombre. Il n'y a pas de réaction avec l'azote à 500°C, mais le phosphure de bore s'enflamme dans l'ammoniac à 200°C pour donner du nitrure de bore et du phosphore. Il est attaqué par les métaux divisés à chaud. Enfin, chauffé à 1000°C, dans un courant d'hydrogène, il donne le sous-phosphure B_5P_3 , composé plus stable (3) que lui-même.

2/ Phosphure de bore cristallisé.

Récemment divers auteurs (5 à 36) ont préparé du phosphure de bore cristallisé (système cubique), beaucoup plus inerte que le produit amorphe.

Ce corps a les propriétés suivantes.

Les réactifs ci-après, concentrés et chauds, sont sans action : soude, eau régale, acides nitrique, sulfurique et chlorhydrique (8) (9). Le phosphure de bore chauffé à 800°C (14) ou entre 900 et 1000°C (9) dans un courant d'azote contenant 5 % d'ammoniac se recouvre très lentement de nitrure de bore cubique blanc (14) mal cristallisé (9), il y a dégagement de phosphine. Il est attaqué par le chlore à 500°C (8). Le phosphure de bore, chauffé à plus de 450°C avec du soufre, donne un composé B_2S_4 (62). Il réagit lentement avec la soude fondue (8), seul le peroxyde de sodium l'attaque totalement (8) (9). Il n'est pas attaqué par les métaux fondus (Ni, Fe, Pt, Ce) et on peut, du reste, le recristalliser dans ces corps entre 1300 et 1500°C (24)

Il s'est avéré que, selon son mode de préparation, ses propriétés chimiques varient sensiblement. Parmi les divers auteurs qui ont étudié le phosphure de bore, seul Andreeva (63) signale que sa résistance chimique dépend de la taille des cristaux, les plus gros étant les

plus stables.

Nous avons donc repris l'étude d'un certain nombre de propriétés.

Nous avons constaté que le phosphore de bore obtenu en phase gazeuse, sous forme de film noir n'est pas attaqué, après pulvérisation, par les réactifs suivants concentrés et à l'ébullition : soude, acide perchlorique, mélange sulfo-nitrique, acide nitrique (en tube scellé), acide fluorhydrique (même naissant), mélange nitro-fluorhydrique, acide chlorhydrique, perhydrol, sulfate cérique (il est à noter que ces deux derniers réactifs de même que le mélange sulfo-nitrique attaquent facilement le bore élémentaire).

Sous forme de poudre marron, obtenue à partir des phosphures métalliques, il est par contre légèrement attaqué par le perhydrol et l'acide nitrique et assez rapidement par l'acide sulfurique et l'acide perchlorique, ceci à l'ébullition. La soude et l'acide chlorhydrique sont sans action. L'hydrogène sulfuré ne réagit pas entre 550 et 650°C, températures pour lesquelles la dissociation de cet acide est partielle.

Bien que la structure cristalline des deux formes soit la même, la poudre marron présente donc une inertie chimique moindre, ceci peut provenir soit de différences d'état de surface, soit, plus probablement, de différences de l'état de division.

Le comportement des deux "variétés" de phosphore de bore est le même vis-à-vis des sels fondus. Nous avons constaté que les carbonates alcalins réagissent lentement, alors que les nitrates ou les bioxydes alcalins réagissent violemment et avec explosion.

II - Stabilité thermique.

La stabilité thermique du phosphore de bore est mal connue.

Wang (32) estime que le point de fusion du phosphore de bore est, à la pression ordinaire, de l'ordre de 3000°C. S'il n'est pas décomposé à 2500°C sous 94.500 atmosphères (64)(12), par contre, il se transforme sous vide, par perte de phosphore, entre 1100 et 1200°C (8) (7) (10) (12) (73) en un sous-phosphore de formule discutée B_6P (8) (12) (73) ou $B_{13}P_2$ (9) (10) (65) (66) (77).

Selon Williams, la dissociation pourrait s'écrire :



et la pression de décomposition serait donnée par :

$$\log P_{P_2} \text{ (mm) }_{\text{diss.}} = -\frac{13,7 \cdot 10^3}{T} + 10,1 \quad (8)$$

ce qui, selon Ryers, correspondrait à une chaleur de décomposition de 62,6 kcal/mole à 1523°K, et à une entropie de dissociation de 46,2 cal.deg⁻¹/mole P_2 gaz (68).

Stone (40) a montré que la constante de l'équilibre de dissociation précédent est :

$$\log K = 3,134 - \frac{5.900}{T} \quad \text{avec :}$$

$$\Delta H^\circ = 27.000 \text{ cal}$$

$$\Delta S^\circ = 14,34 \text{ cal.deg}^{-1}$$

$$\Delta F^\circ = 5.480 \text{ cal à } 1500^\circ K$$

Par ailleurs, pour la réaction de synthèse du sous-phosphure:

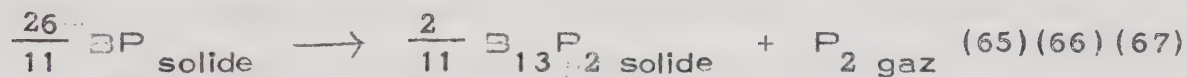


on aurait d'après Stone (40)

$$\Delta H^\circ_{298} = - 31.000 \text{ cal.}$$

Enfin, si on chauffe B_6P au-dessus de 1800°C , il y a perte de masse, le composé final obtenu fond à 2300°C , température correspondant, selon Engelke (12), au point de fusion du bore. Notons que selon divers auteurs, le point de fusion du bore oscille entre 2000 et 2800°C (107 e)

Si on admet pour le sous-phosphure la formule $B_{13}P_2$, la dissociation s'écrit :



Dans ce cas, Myers (68) a calculé la chaleur de dissociation ($73,2 \text{ k cal/mole } P_2 \text{ gaz}$) et l'entropie ($65,92 \text{ cal.deg}^{-1}$ à 1523°K).

Il semble bien que par chauffage du phosphure de bore en atmosphère inerte, argon par exemple, à $1000 - 1050^\circ\text{C}$ (69) ou à 1000°C (9) on obtienne uniquement le sous-phosphure de formule $B_{13}P_2$ (9) (69) ou B_6P (69), et non le sous-phosphure de formule B_5P_3 (69) obtenu par Moissan (3) en chauffant le phosphure de bore amorphe dans l'hydrogène à 1000°C .

Par ailleurs suivant les auteurs, le phosphure de bore, chauffé à l'air ou dans l'oxygène, s'oxyderait au-dessus de 800°C (9) ou entre 800 et 1000°C (8), pour donner du phosphate de bore

tétragonal, non volatil à 1500°C (8), ou au contraire serait stable dans l'air au-dessus de 1000°C (14).

Enfin ce corps est stable à 1250°C dans une atmosphère de phosphore (5).

Dans ces conditions, nous avons pensé qu'il était intéressant de préciser la stabilité thermique de nos échantillons de phosphure de bore par thermogravimétrie.

Pour ceci, nous utilisons une thermobalance Adamel, type Th 59, modèle 2, pouvant fonctionner sous vide ou en atmosphère contrôlée jusqu'à 1500°C .

La température dans l'enceinte chauffée est normalement mesurée au moyen d'un thermocouple en platine-platine rhodié. Les produits étudiés se dissociant avec libération de phosphore, ce qui amènerait la formation de phosphure de platine fusible, nous avons dû procéder à un étalonnage préalable pour chaque type d'essai : dans l'air, sous une atmosphère d'azote ou d'hydrogène, ou sous vide.

Les études d'oxydation ont été effectuées dans l'air, l'orifice supérieur du four demeurant ouvert. Pour les essais effectués en atmosphère d'azote ou d'hydrogène, nous avons opéré sous une légère surpression, mais sans courant de gaz, ceci afin d'éviter les perturbations dans l'équilibre du fléau.

Le phosphure de bore étant fortement abrasif (Cf. paragraphe III suivant), nous le pulvérisons dans un mortier de fonte, puis traitons la poudre par l'acide chlorhydrique à l'ébullition à reflux pour éliminer les traces de fer et enfin à l'ébullition par de la soude. Les

échantillons sont ensuite chauffés sous vide pendant 6 h à 385°C pour éliminer les impuretés adsorbées (phosphore, ou ses composés d'addition avec les halogénures de bore).

Le phosphure de bore ainsi préparé est ensuite chauffé à la thermobalance dans des creusets de silice ou d'alumine ouverts, la montée en température étant de 150° par heure. L'identification des produits de décomposition est faite par étude aux rayons X (diagrammes de Debye et Scherrer, radiation $K\alpha$ du cuivre).

Après pulvérisation, sous forme "film noir", le phosphure de bore s'oxyde dans l'air très faiblement à partir de 650°C et de façon plus rapide à partir de 815°C. Il se forme du phosphate de bore BPO_4 (variété tétragonale) qui se vaporise à partir d'environ 1250°C. L'oxydation en BPO_4 n'est pas totale à 815°C car les grains de phosphure de bore sont isolés par une pellicule de phosphate ; elle se poursuit au fur et à mesure que le phosphate se vaporise, et à 1500°C, le contenu du creuset est totalement vaporisé (Fig. 6).

On peut noter que selon Hummel le phosphate de bore commence à se vaporiser à 1450°C sans se décomposer en ses constituants (B_2O_3 et P_2O_5) (70).

Sous forme "poudre marron" l'oxydation du phosphure de bore est plus facile ; elle est rapide à partir de 620 - 650°C, on retrouve l'allure de la courbe 6, avec des variations de masses différentes (Fig. 7).

Dans l'azote le phosphure de bore sous forme "film noir" (après pulvérisation) est stable jusqu'à 1330°C. Il se décompose alors en $B_{13}P_2$ (9) et non, en B_6P (8) ou en B_5P_3 (3) comme on l'avait

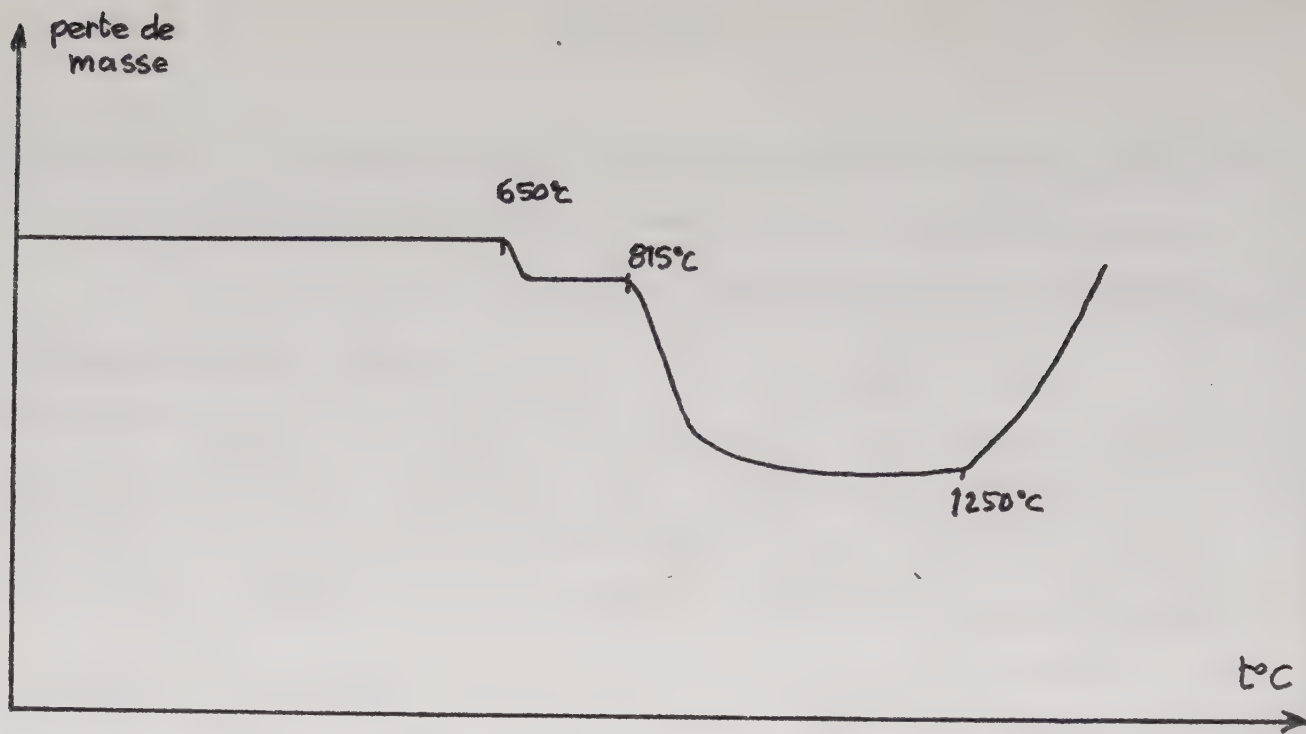


Fig.6 Oxydation du phosphure de bore (film) à l'air

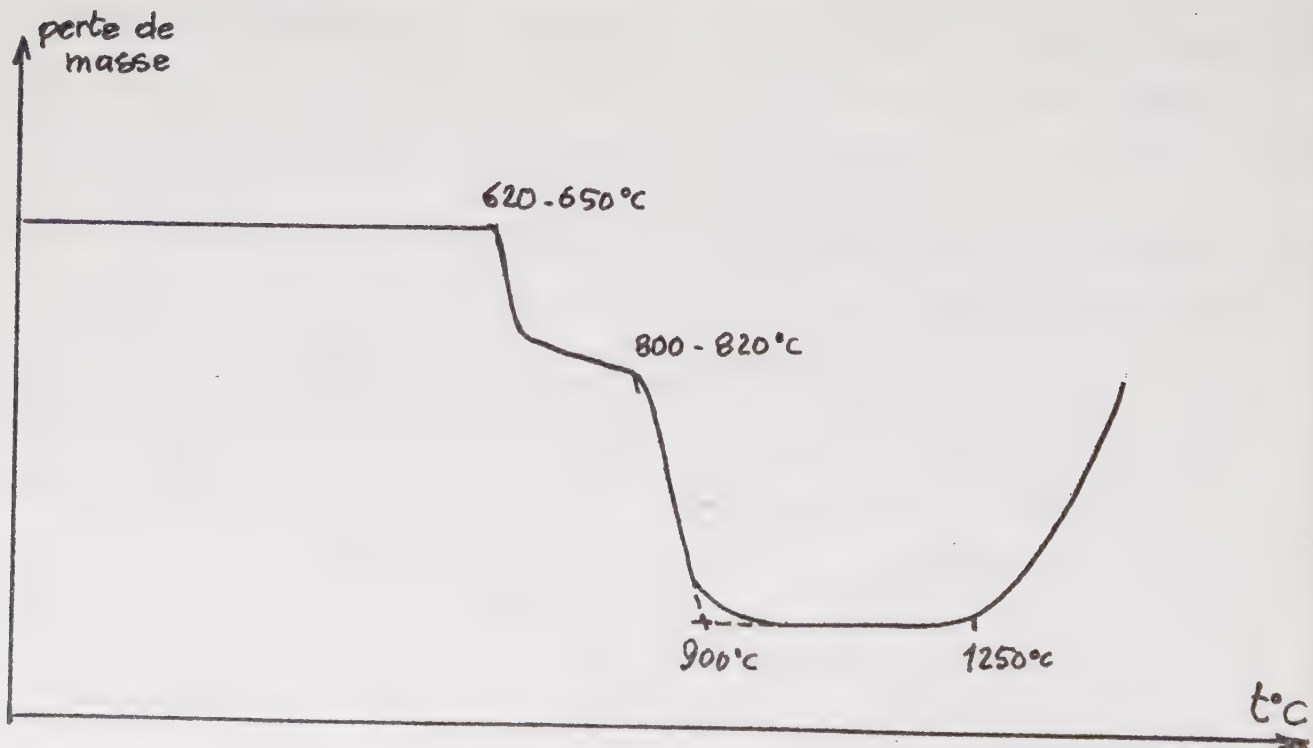


Fig.7 Oxydation du phosphure de bore (poudre) à l'air

supposé. Nous choisissons la formule $B_{13}P_2$ car d'une part le spectre de rayons X du produit que nous avons obtenu est identique à celui donné dans la littérature (9) (65) (66) (67) et que d'autre part, la perte de masse subie lors du chauffage correspond beaucoup mieux à cette formule qu'à B_6P . De plus, le spectre de B_6P n'a jamais été publié.

Il nous semble donc qu'il n'existe en fait qu'un seul sous-phosphure $B_{13}P_2$, mais les difficultés de l'analyse et de la préparation ont fait que nous n'avons pu pousser plus avant son étude.

Dans l'azote, la forme "poudre marron" se décompose, elle, faiblement à partir de $650^{\circ}C$, et de façon notable à partir de $1225^{\circ}C$ pour donner le sous-phosphure $B_{13}P_2$.

En atmosphère d'hydrogène les deux formes subissent une légère décomposition vers $970^{\circ}C$ puis se dissocient l'une à $1260^{\circ}C$, l'autre à $1190^{\circ}C$ avec formation de $B_{13}P_2$.

Dans le vide (10^{-2} mm. de mercure) la variété "film" est stable à $1050^{\circ}C$.

Enfin on peut noter que dans le panache de la flamme oxy-acétylénique, le phosphure de bore se transforme en phosphate vitreux BPO_4 , lequel se vaporise, et que dans le dard le phosphure est totalement détruit.

III - Propriétés physiques.

La densité théorique du phosphure de bore est $2,97 - 2,98$. Par mesure au picnomètre dans l'eau, nous avons trouvé suivant le mode de préparation, en partant d'halogénure de bore, de phosphore et d'hydrogène, des valeurs comprises entre $2,98$ et $3,01$. Par contre

Wang trouve 2,862 (9).

Notons à ce propos que le phosphure de bore préparé à partir des phosphures métalliques est mal mouillé par l'eau.

Nous avons essayé de fritter de la poudre de phosphure de bore à froid dans un moule d'acier sous une pression de 8 tonnes par centimètres carré pour obtenir un petit creuset (diamètre 10 mm, hauteur 5 mm). Nous avons constaté que le phosphure de bore, soit pur, soit mélangé avec 10 % de phosphate de baryum, ou de nitrure de bore, ou d'acide borique, ne se fritte pas.

Par contre, en utilisant 10 % de paraffine comme liant, paraffine éliminée par la suite par chauffage, à 900°C dans un courant d'hydrogène, nous avons obtenu des creusets, mais ceux-ci sont assez fragiles. Il faudrait, semble-t-il, pour obtenir de meilleurs résultats, effectuer le frittage à température plus élevée ce qui nécessiterait d'opérer éventuellement sous pression de phosphore.

Nous allons passer en revue rapidement quelques propriétés du phosphure de bore.

Le phosphure de bore est très abrasif ; sa dureté dans l'échelle de Mohs (dans laquelle on attribue la valeur 10 au diamant) est comprise entre 8 et 9 (32) (33) ; elle vaut 3200 dans l'échelle de Knoop (où la dureté du diamant est 7000) (71), elle est supérieure à celle du carbure de bore B_4C (2750 dans l'échelle de Knoop).

Greiner (16) a étudié la résistivité électrique du bore pur et de bore contenant du phosphore ; il a montré que, à basse température, l'augmentation de la teneur en phosphore entraînait une diminution de la résistivité.

Wang (22) indique que la résistivité des monocristaux de phosphure de bore est de 10^{-2} ohm-cm à la température ordinaire.

Divers auteurs ont étudié les propriétés semi-conductrices du phosphure de bore (8) (16) (22) (36) (71) (72) (53).

Le phosphure de bore additionné de traces d'un élément appartenant au groupe IIa, tels que le béryllium ou le magnésium donne des semi-conducteurs du type p, alors que, dopé avec des éléments du groupe VIb, comme le sélénium ou le tellure, il donne des semi-conducteurs du type n (36).

Les propriétés thermoélectriques des phosphures de bore ont également été étudiées (71) (73) (78) (80) (81), son pouvoir thermoélectrique étant compris suivant les auteurs entre 150 (79), et 300 (71) microvolts/°C.

En ce qui concerne les propriétés optiques (9) (22) (71) on peut noter qu'un film de phosphure de bore polycristallisé présente un maximum d'absorption pour une lumière de longueur d'onde égale à 12,1 microns (71).

Wang (9) (22) n'a pas noté de forte absorption dans l'infrarouge entre 2 et 40 microns.

L'indice de réfraction est compris entre 3 et 3,5 (71).

Krylov (74) a montré qu'il existe, pour des corps tels que le phosphure de bore ou l'arséniure de bore par exemple, une relation entre l'activité catalytique et les propriétés semi-conductrices.

Citons enfin une revue générale récente sur l'étude du

système B - P (75).

Diverses méthodes pour préparer des monocristaux de phosphure de bore ont été indiquées.

D'après un brevet, le phosphure de bore amorphe ou cristallisé chauffé entre 800 et 1500°C dans un courant d'acide chlorhydrique ou bromhydrique gazeux, donnerait des monocristaux (76).

Selon certains auteurs, le phosphure de bore dissous dans du nickel (22) (28) (77), du fer, du platine ou du germanium fondus (22), entre 1300 et 1500°C, puis refroidi très lentement, se transformerait en monocristaux, ceci en opérant dans des ampoules de quartz scellées sous une pression de phosphore de une atmosphère (22).

La préparation à partir des éléments, dans certaines conditions, donne des monocristaux (78) (79).

Enfin le mélange chlorure de bore, phosphore, hydrogène chauffé entre 800 et 1800°C en présence d'un germe de carbure de silicium donnerait aussi des monocristaux (91).

De l'étude des propriétés du phosphure de bore nous pouvons dégager quelques traits marquants.

L'inertie chimique du phosphure de bore est tout à fait remarquable ; il pourrait donc, dans certains cas, être utilisé avec avantage, comme le nitrure de bore, sous forme de creusets ou

d'objets divers dans l'industrie chimique ou dans la métallurgie.

L'assez bonne stabilité à chaud, principalement en atmosphère non oxydante, du phosphure de bore est à retenir. Cette stabilité est plus élevée pour la variété obtenue sous forme de film noir.

De plus, cette étude nous a permis de montrer qu'il n'existe qu'un seul sous-phosphure $B_{13}P_2$.

Enfin, la propriété la plus intéressante du phosphure de bore provient de son caractère semi-conducteur.

Nous pensons qu'il pourrait être utilisé comme tel à haute température.

Chapitre VII : Analyse chimique du phosphure de bore et des phosphures métalliques.

Le phosphure de bore est un corps réfractaire difficile à mettre en solution.

Williams (8) attaque le phosphure de bore par le peroxyde de sodium, mais il ne précise pas la nature du creuset. D'une part il dose le phosphore par précipitation à l'état de pyrophosphate de magnésium, d'autre part, après élimination du phosphore à l'aide du carbonate de baryum, il dose le bore par potentiométrie par la soude en présence de mannitol.

Wang (9) emploie la même technique pour la mise en solution, laquelle est toujours incomplète. Cet auteur opère à 600°C dans un creuset d'acier. Le phosphore est précipité à l'état de phosphomolybdate d'ammonium et l'acide borique séparé par volatilisation de l'ester méthylborique. Le rapport atomique $\frac{B}{P}$ trouvé oscille entre 1,05 et 1,13, cette dernière valeur étant la plus fréquente.

Sentyurina (82) utilise pour mettre le phosphure de bore en solution un mélange chaud de nitrate de sodium et d'acide nitrique. Cette méthode, à notre avis, n'est valable que dans le cas d'un produit amorphe. Il dose ensuite le bore et le phosphore comme Williams (8).

Andreeva (83a) attaque le phosphure de bore par le chlore entre 560 et 610°C dans un tube de quartz. Les chlorures formés (PCl_3 , BCl_3) sont hydrolysés. Le résidu de l'attaque (BPO_4 ?) est fondu avec un mélange carbonate de sodium - nitrate de sodium dans un

creuset d'argent, puis mis en solution. Sur l'ensemble des solutions recueillies il dose directement, par potentiométrie, l'acide borique par la soude (pour ceci, à la solution amenée à pH 7,3, il ajoute du sorbitol et titre en retour par la soude jusqu'à pH 7,3) ; il précipite le phosphore à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien dont il dose le magnésium par l'acide éthylènediaminetétracétique, en présence de noir ériochrome T.

Andreeva (83b) dose en plus du bore total et du phosphore total le bore et le phosphore libres dans un échantillon de phosphure de bore en les dissolvant dans un mélange eau oxygénée-acide nitrique, lequel n'attaquerait pas le phosphure de bore. Le dosage est effectué comme il est dit ci-dessus.

Enfin, le même auteur (94) dose par spectrographie, après oxydation, les impuretés contenues dans le phosphure de bore.

De même Wang (9) publie les résultats d'analyses spectrographiques qu'il a fait effectuer sur ses échantillons de phosphure de bore.

I - Dosage chimique du bore et du phosphore.

Nous avons étudié plusieurs méthodes d'analyse, différentes de celles exposées ci-dessus. Il a fallu mettre au point successivement la mise en solution du phosphure de bore, la séparation éventuelle des constituants, le dosage des éléments.

1/ Mise en solution.

L'étude des propriétés chimiques montre, qu'au moins en ce qui concerne le phosphure de bore préparé en phase gazeuse, sous

forme de film, seule une attaque par les sels oxydants fondus est possible.

Le choix du creuset utilisable pour effectuer cette attaque est difficile. Le platine ne peut être utilisé en présence de phosphore, en effet, bien que l'attaque ait lieu en milieu oxydant, le phosphore libéré donne un phosphure de platine fusible, de plus les sels oxydants attaquent le platine. Le fer, l'acier, le nickel, l'argent... sont eux aussi attaqués en milieu oxydant.

Nous avons donc employé un creuset de graphite compact, Pour éviter que le graphite porté au rouge ne brûle trop rapidement au contact de l'air, nous chauffons le creuset au bain de sable et nous le recouvrons entièrement avec le sable.

Au cours de l'attaque on a des pertes inévitables dues soit à des projections soit à la formation de sels grimpants. Dans ces conditions le bilan pondéral final de l'analyse est déficitaire et seul le rapport $\frac{S}{P}$ peut être déterminé de façon exacte.

Nous avons constaté que les nitrates et les peroxydes alcalins oxydent violemment et même avec explosion le phosphure de bore ; il y a des projections et l'attaque n'est jamais totale. Pour diminuer la violence de la réaction et obtenir une attaque complète, nous opérons en présence de carbonate mixte de sodium et de potassium en procédant ainsi. Nous mélangeons intimement 100 mg de phosphure de bore pulvérisé avec 1 g de carbonate mixte de sodium et de potassium et nous chauffons progressivement jusqu'au rouge, l'attaque est partielle. Nous laissons refroidir le creuset, puis nous ajoutons 500 à 700 mg de nitrate de potassium par petites portions successives. Le creuset est maintenu un quart d'heure au rouge. Si l'opération est menée avec

soin, les pertes par projection sont limitées et le résidu insoluble est inexistant ou négligeable.

Le creuset qui contient le produit résultant de l'attaque est mis à bouillir à reflux pendant une heure dans de l'acide chlorhydrique concentré, les phosphates passent ainsi à l'état d'acide orthophosphorique, les carbonates sont détruits et le gaz carbonique chassé, l'acide borique se trouve dans la solution.

Il faut noter que le phosphore de bore préparé à partir des phosphures métalliques est beaucoup moins résistant. Il peut être mis en solution par ébullition à reflux, pendant une à trois heures, dans de l'acide sulfurique concentré (98 %) ou dans un mélange sulfo-nitrique ; on opère de préférence dans un ballon de silice. Il n'y a pas de pertes mais l'attaque est longue et incomplète, les particules les plus grosses ainsi que l'acide borique formé sont insolubles (voir tableau 7).

Les solutions obtenues contiennent un mélange d'acide borique d'acide orthophosphorique et d'acide chlorhydrique ou sulfurique en excès. Le dosage d'un tel mélange est délicat et nous avons effectué les essais suivants.

2/ Dosage de l'acide borique après séparation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate de baryum.

Pour doser l'acide borique, nous appliquons la méthode de Blumenthal (84) qui consiste à précipiter par un excès de carbonate de baryum à pH 6,5 les métaux provenant de l'attaque de borures métalliques. Après filtration, le borate de baryum étant soluble, on chasse le gaz carbonique, qui interférerait lors du dosage de l'acide borique, en acidifiant le filtrat avec un excès d'acide chlorhydrique ;

on porte pendant trois minutes à douce ébullition, dans un b cher recouvert d'un verre de montre : cette opération permet d'éliminer le gaz carbonique dissous dans la solution acide, tout en évitant la perte d'acide borique par entraînement par la vapeur d'eau.

On dose à 60 C l'acide borique, par la soude, en présence de mannitol et d'un indicateur mixte (contenant pour 100 cc de méthanol : 0,05 g de rouge de méthyle, 0,1 g de vert de bromocrésol , 0,3 g de phénolphtaléine, 0,3 g de thymol phtaléine).

Pour essayer de séparer l'acide phosphorique à l'état de phosphate de baryum insoluble (8) (82) nous avons conduit nos essais de la manière suivante.

Le mélange d'acide borique, d'acide orthophosphorique et d'acide chlorhydrique en excès, à doser, est d'abord partiellement neutralisé par la soude, puis additionné d'un excès de carbonate de baryum. On porte à douce ébullition pendant cinq minutes, puis on laisse reposer le mélange sur une plaque chaude pendant une demi-heure. Après refroidissement, on filtre (sur papier lent ou sur un verre l na de porositt N  4) et on lave à l'eau froide le précipité, lequel devrait contenir le phosphate de baryum.

Bien que "les phosphates alcalinoterreux précipitent en milieu neutre ou alcalin" et qu'ils soient "encore solubles à pH5 " (85a) nous n'avons pas toujours obtenu une séparation totale ; le phosphate de baryum risque d'être partiellement soluble à pH 6,5.

Williams (8) et Sentyurina (82) ne donnent pas de détails sur cette méthode de séparation que nous avons, de fait, abandonnée.

3/ Dosage du mélange bore-phosphore.

Signalons une revue récente très intéressante sur les dosages du bore (86).

Chaque élément a été dosé simultanément sous forme libre et sous forme combinée ("total").

Nous allons envisager successivement diverses méthodes de dosage du mélange d'acide borique, d'acide orthophosphorique et d'acide chlorhydrique ou sulfurique en excès.

a) Dosage potentiométrique direct par la soude.

On neutralise par la soude, au premier point d'équivalence, l'excès d'acide chlorhydrique et la première fonction de l'acide orthophosphorique ($pK_A = 2,1$ à $25^\circ C$) ; la deuxième fonction de l'acide phosphorique ($pK_A = 7,2$ à $25^\circ C$) est neutralisée ensuite ; après addition de mannitol on dose enfin l'acide borique.

Pour déterminer avec précision les points d'équivalence nous traçons les courbes dérivées $\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f(V)$; lorsque la courbe de titrage présente un point d'inflexion, cette fonction passe par un maximum. La force ionique très élevée des solutions étudiées abaisse les valeurs absolues du pH.

L'emploi du mannitol pour complexer l'acide borique (avec $pK_A = 4$) est plus commode que celui du glycérol ($pK_A = 6,5$ (85b).

b) Dosages potentiométriques combinés par la soude.

Après neutralisation par la soude de l'acide chlorhydrique

et de la première acidité de l'acide phosphorique on peut, d'une part, après addition d'un excès de nitrate d'argent, doser simultanément les deux dernières fonctions de l'acide phosphorique, et d'autre part, après addition de mannite, doser ensemble la deuxième acidité phosphorique et l'acide borique.

c) Emploi des indicateurs mixtes colorés.

C'est la méthode que nous avons le plus souvent employée, bien que l'observation des virages de l'indicateur mixte (Blumenthal : 84) soit délicate et nécessite une certaine habitude.

D'une part nous titrons ensemble l'acide borique et la deuxième fonction de l'acide phosphorique par la soude en présence de mannitol et d'un indicateur mixte (84) (méthode appliquée au dosage du mélange d'acide borique et d'acide chlorhydrique).

D'autre part, nous dosons la totalité de l'acide phosphorique en le précipitant à l'état de phosphomolybdate de quinoléine ; le précipité est dissous dans un excès de soude, que nous titrons en retour par l'acide chlorhydrique en présence d'un indicateur mixte composé de trois volumes de solution à 0,1 % de bleu de thymol et de deux volumes de solution à 0,1 % de phénolphthaléine dans l'éthanol à 60 %. (87) : (méthode préconisée en présence de silicates solubles).

d) Potentiométrie de l'acide borique à un pH donné.

Certaines impuretés métalliques peuvent fausser les dosages précédents. Ainsi, en solution 10^{-2} M l'ion Al^{3+} donne à pH 4,1 un précipité d'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$, lequel est soluble sous forme d'aluminate à pH 9,2 - 11,9 ; de même l'ion Zn^{2+} précipite à pH 6,8 à

l'état de $Zn(OH)_2$, qui est soluble sous forme de zincate à pH 13,7 - 13,8 (88a).

Par contre, le magnésium n'a pas d'influence, en effet l'ion Mg^{2+} en solution $10^{-2} M$ précipite à l'état de $Mg(OH)_2$ à pH 9,7 (88a) ou même à pH 10,6 - 12 (88b), or la phénolphtaléine utilisée dans le dosage de l'acide borique vire à pH 8,0 - 9,9.

Ces interférences, peu importantes, ne se produisent pas si on opère de la façon suivante : d'une part, on dose l'acide phosphorique par argentimétrie (méthode b) ; d'autre part, la solution est amenée à pH 6,9 (89), de préférence à pH 7,3 (83), après addition de mannitol, on mesure le volume de soude titrée nécessaire pour ramener le pH à sa valeur initiale, on en déduit la concentration de l'acide borique.

e/ Résultats.

n° échantillon (tableau 3)	poids de phosphore de bore mg	millimoles en théorie	milliatomes de bore trouvés	milliatomes de phos- phore trouvés	rapport atomi- que $\frac{B}{P}$
b	109,6	2,623	2,475	2,385	1,03
c	97,7	2,337	2,550	2,150	1,18
d	102,4	2,450	2,313	2,325	0,994
e	101,2	2,421	2,225	2,300	0,967

TABLEAU 6 : méthode C, fusion oxydante

n° échantillon	méthode	attaque	poids de	poids de	résidu	bilan:
(tableau 3)	de do-	:	phosphore	produit	insolu-	:
	sage	:	de bore	pur dosé	ble	:
	:	:	mg	mg	mg	mg
c	b	S	241,0	190,0	44,5	234,5
d	d	SN	243,5	206,6	39,6	246,2
d	b	S + SN	248,1	194,2	56,9	251,1

TABLEAU 7 : attaque sulfurique (S) ou sulfo nitrique (SN)

En dépit des erreurs systématiques, l'analyse selon la méthode b de trois échantillons préparés en phase gazeuse, à partir de chlorure ou de bromure de bore sur la vapeur de phosphore en présence d'hydrogène, a conduit au rapport atomique $\frac{B}{P}$ exactement égal à un.

II - Dosage des traces d'impuretés dans le phosphore de bore.

1/ Spectrographie :

Un examen spectrographique (émission d'arc) complète l'analyse chimique effectuée ci-dessus.

Les échantillons les plus purs obtenus par réaction du mélange bromure de bore, hydrogène, vapeur de phosphore, contiennent des traces très faibles de magnésium, aluminium, zinc, fer et 1 à 2 % de silicium provenant de l'attaque du tube de silice.

Les échantillons les plus purs obtenus par action du chlorure de bore sur les phosphures métalliques contiennent des traces de silicium et de différents métaux (Al, Fe, Mg, Zn ...) et 1 à 2 %

du métal dont le phosphore a été utilisé. Les faibles traces de silicium proviennent des phosphures de départ, le four à parois de silice refroidies n'étant pas attaqué par le chlorure de bore.

Nous rappelons que Wang (22) a préparé du phosphore de bore par action à 1000°C , dans un tube de silice chauffé par un four à résistance, du chlorure ou du bromure de bore sur le phosphore de zinc. Il indique une pureté de 99,99 %, le silicium étant la principale impureté, mais il ne précise pas les méthodes de dosage.

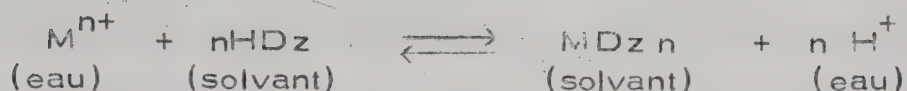
2/ Colorimétrie, polarographie.

C'est au départ du phosphore de zinc que nous avons obtenu les échantillons de phosphore de bore les plus purs. Pour doser le zinc, le phosphore de bore est mis en solution par ébullition à reflux dans un mélange sulfo perchlorique, en opérant dans un ballon de silice.

a) Le zinc est dosé par colorimétrie par absorption infra-rouge à $530 \text{ m}\mu$, du dithizonate de zinc en solution dans le tétrachlorure de carbone. Le principe de la méthode est le suivant (85 k).

La dithizone (ou diphénylthiocarbazone) forme avec de nombreux ions métalliques des dithizonates colorés du groupe des chélates, peu solubles dans l'eau, mais solubles dans les solvants organiques, tel que le tétrachlorure de carbone par exemple. L'extraction des dithizonates est une méthode très générale de séparation et de dosage des traces.

On peut schématiser la réaction par l'équilibre, qui dépend du pH :



Le dosage s'effectue en plusieurs étapes (92a).

On extrait d'abord les dithizonates et en particulier le dithizonate de zinc par le tétrachlorure de carbone à pH 8,5 - 9 en présence du tampon citrate d'ammonium-ammoniaque. Puis on sépare le zinc des autres métaux complexés par destruction du seul complexe du zinc par l'acide chlorhydrique. Enfin on extrait sélectivement le dithizonate de zinc, de couleur rouge, comme dans le premier temps du dosage. Après destruction de l'excès de dithizone au moyen d'une solution diluée d'ammoniaque, on mesure la densité optique du complexe sur la longueur d'onde 530 m μ . Cette méthode est délicate, elle nécessite beaucoup de soins ; il faut faire un étalonnage

La teneur en zinc est comprise entre 1 et 2 %, parfois même inférieure à 1 %.

b) Nous avons également dosé ce métal par polarographie. Nous utilisons un polarographe A.O.I.P., système Du Bellay. La vague se situe à - 1,06 v en milieu acide (92b).

La concentration du zinc est inférieure à 2 %.

III - Dosage des phosphures métalliques.

Le principe du dosage adopté consiste à mesurer, indirectement, le volume de phosphine PH₃ dégagé lorsqu'on hydrolyse les phosphures métalliques.

Pour ceci, les phosphures d'aluminium et de magnésium

sont hydrolysés par l'eau, celui de zinc par l'acide chlorhydrique, le volume de phosphine formé est absorbé sélectivement dans une solution de chlorure cuivreux en solution dans l'acide chlorhydrique.

Nous avons la réaction :



L'appareillage (Fig. 8) comprend essentiellement trois parties :

- un erlenmeyer dans lequel se fait l'hydrolyse.
- une éprouvette graduée E, placée ou non dans une jaquette d'eau. Elle est en relation avec une ampoule D qui contient de l'acide chlorhydrique dilué, dans lequel les gaz dégagés sont insolubles.
- une boule B (contenant des tubes de verre pour améliorer le contact entre les gaz et le liquide) permet l'absorption de l'hydrogène phosphoré. Elle communique avec le flacon C rempli avec la solution de chlorure cuivreux.

On opère ainsi :

Le phosphure métallique est placé dans l'erlenmeyer A. L'appareil est purgé avec de l'azote, car l'oxygène de l'air est absorbé par le chlorure cuivreux.

On fait monter la solution cuivreuse, placée dans le flacon C, jusqu'au robinet c qu'on ferme alors.

L'éprouvette E est remplie par la solution d'acide dilué contenue dans l'ampoule D jusqu'au robinet b, lequel est alors

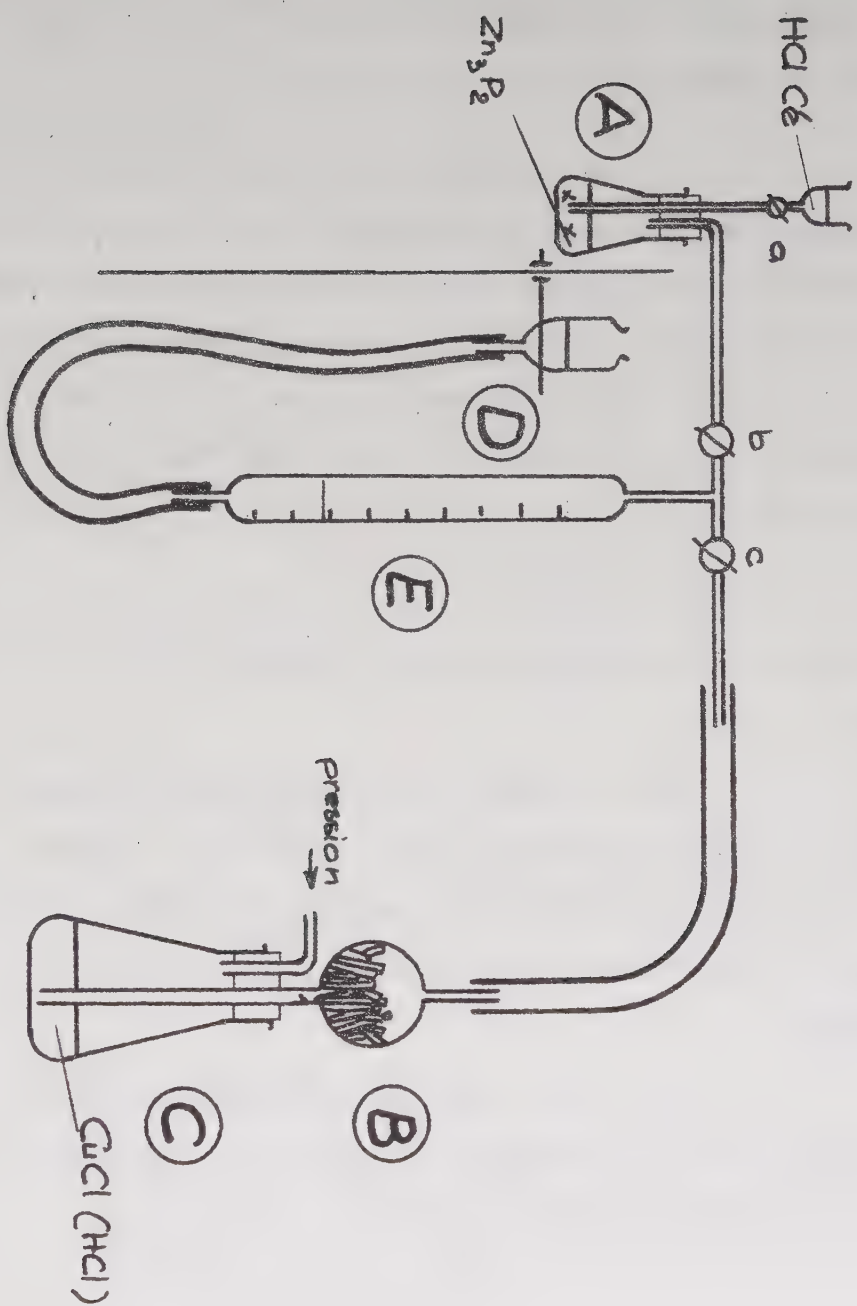


Figure 8. Dosage des phosphines

fermé. Ensuite, le robinet b étant ouvert, on introduit de l'acide chlorhydrique dans l'erlenmeyer A. Après attaque à froid, le contenu de A est porté à l'ébullition. Enfin on remplit d'eau l'erlenmeyer A jusqu'au robinet b, que l'on ferme.

Le gaz recueilli dans l'éprouvette E contient des phosphines, de l'azote et de l'hydrogène produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur le zinc libre contenu dans le phosphure métallique. Lorsque l'équilibre de température est établi, on note le volume de ce gaz. On ouvre ensuite le robinet c et, grâce au mouvement de l'ampoule D, on fait circuler le gaz alternativement de la boule E à l'éprouvette E.

Le volume du gaz résiduel (hydrogène et azote) est noté. La quantité d'hydrogène phosphoré dégagée est déterminée par différence.

Cette méthode, employée dans l'industrie pour les contrôles de pureté des phosphures métalliques, est peu précise, elle nécessite une bonne habitude. Il est souvent difficile d'éviter des pertes de gaz, il peut également rester un résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Une autre méthode de dosage consiste à absorber les phosphines dans une solution de chlorure mercurique (9) (53) ou de permanganate de potassium (141).

Chapitre VIII : Analyse du phosphure de bore par activation aux neutrons rapides de 14 MeV.

I - Principe de la méthode.

L'irradiation d'un mélange connu de bore et de phosphore ou de phosphure de bore par les neutrons rapides de 14 MeV conduit aux réactions nucléaires suivantes :

a) pour le phosphore



^{28}Al ayant une période de 2,3 minutes.

b) pour le bore



^8Li ayant une période de 0,86 s



^{11}Be ayant une période de 13,6 s.

Nous pouvons, dans ces conditions, doser le phosphure de bore de deux façons différentes :

1/ en irradiant l'échantillon pendant 20 s la formation des corps à courtes périodes, ^8Li et ^{11}Be , est prédominante. Si nous comparons la décroissance de l'activité, en fonction du temps, d'un échantillon de phosphure de bore à la décroissance de l'activité d'un

mélange étalon de bore et de phosphore, nous pouvons en déduire le rapport atomique $\frac{B}{P}$ de l'échantillon de phosphure de bore.

2/ nous irradiions l'échantillon placé en sandwich entre deux étalons identiques (constitués par du phosphate monoammonique) ; après une attente de plusieurs minutes, seule l'activité correspondant à ^{28}Al subsiste dans le produit qui a été irradié ; ceci permet de doser le phosphore présent dans l'échantillon.

Nous pourrions comparer les résultats fournis par les deux méthodes.

II - Détermination du rapport atomique $\frac{B}{P}$

1/ Conditions expérimentales.

Echantillon et étalon, placés dans des sachets de polytène identiques, contiennent respectivement le phosphure de bore et un mélange phosphore-bore de composition la plus voisine possible de celle de BP, les pesées étant faites avec une précision de $5 \cdot 10^{-3}$ mg.

Ils sont irradiés séparément pendant 20 secondes puis le sachet est éjecté dans un cristal puits NaI (TI) et les comptages en multiéchelle commencent.

Il s'écoule de 1,5 à 1,8 s entre la fin de l'irradiation et le début de ces comptages, lesquels durent pendant 1 s sur les cinquante premiers canaux du sélecteur, puis pendant 10 s sur les autres. On trace la courbe représentant la décroissance de l'activité en fonction du temps en coordonnées semi-logarithmiques.

La période longue, de 2,3 mn, correspond à ^{28}Al . Par différence entre l'activité totale et l'activité due à ^{28}Al , nous obtenons, pour les premiers points sur la courbe de décroissance, la période courte de 13,5 s correspondant à ^{11}Be . La période très brève de ^8Li ne concerne que l'activité mesurée au début du comptage et ne peut être définie avec précision.

La comparaison des activités obtenues pour l'étalon d'une part et pour l'échantillon d'autre part, donne le rapport $\frac{B}{P}$.

Le flux neutronique pouvant varier très largement d'une expérience à l'autre, mais rester très sensiblement constant pendant la durée d'une irradiation, seul le rapport $\frac{B}{P}$ demeure valable.

2/ Résultats (voir le tableau 3, chap. III)

phosphure de bore préparé à partir de phosphure de zinc (essai d)

$$\frac{B}{P} = 1,045$$

"

"

"

"

"

d'aluminium (essai a)

$$\frac{B}{P} = 1,130$$

3/ Conclusion.

La droite correspondant à la décroissance de l'activité de ^{28}Al s'obtient avec précision, par contre celle qui représente ^{11}Be est d'une détermination plus délicate, ce qui donne à cette méthode une précision inférieure à 5 %. Le phosphore pouvant être dosé seul avec une erreur de l'ordre de 3 %, nous pourrions contrôler les résultats précédents par la seconde méthode.

III - Dosage du phosphore seul.

1/ Principe.

Nous irradions pendant 2 mn l'échantillon placé entre deux étalons identiques contenant du phosphate monoammonique.

A la fin de l'irradiation, nous déclenchons deux chronomètres de façon à pouvoir ramener au même temps, par le calcul, les activités de l'échantillon et de l'étalon, qui seront comptées successivement dans le cristal puits.

L'activité décroît en fonction du temps selon une loi exponentielle. Au temps t le nombre d'atomes radioactifs est :

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

Les temps réels ne correspondent pas aux temps fixés sur les appareils (dits "temps actifs") par suite du "temps mort" de ces derniers. C'est pourquoi nous utilisons des chronomètres indépendants.

La relation s'écrit :

$$t_{\text{réel}} = t_{\text{act.}} + t_{\text{mort}}$$

Désignons par :

N_0 = le taux de comptage "vrai" initial,

N = le taux de comptage "vrai" à l'instant t

M = le taux de comptage enregistré à l'instant t

τ = le temps de résolution du système de comptage

le taux de comptage perdu est égal à :

$$N - M = N \cdot \tau$$

$$\text{d'où } S = \int_{t_1}^{t_2} M dt = \int_{t_1}^{t_2} \frac{N}{1 + N\tau} dt = \int_{t_1}^{t_2} \frac{N_0 e^{-\lambda t}}{1 + N_0 \tau \cdot e^{-\lambda t}} dt$$

$$\text{soit } S = \frac{1}{\lambda \tau} \text{Log} \frac{1 + N_0 \cdot \tau \cdot e^{-\lambda t_2}}{1 + N_0 \cdot \tau \cdot e^{-\lambda t_1}}$$

or nous avons la relation

$$S \cdot \tau = t_{\text{mont}} = t_r - t_a = t_2 - t_1 - t_a$$

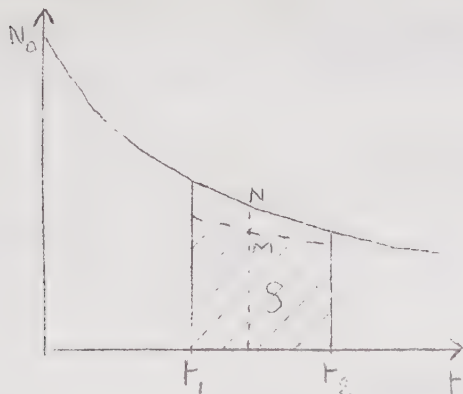
Il vient :

$$N_0 = \frac{S [1 - e^{-\lambda(t_r - t_a)}]}{(t_r - t_a) e^{-\lambda t_2} (e^{+\lambda t_a} - 1)}$$

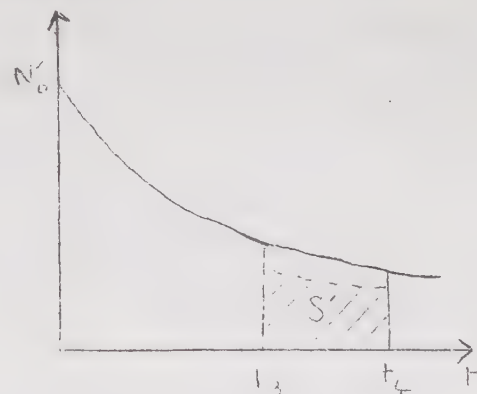
Nous avons de même entre les temps t_3 et t_4

$$N'_0 = \frac{S' [1 - e^{-\lambda(t'_r - t'_a)}]}{(t'_r - t'_a) e^{-\lambda t_4} (e^{+\lambda t'_a} - 1)}$$

Activité



Activité



Si l'étalon contient une quantité P de phosphore, l'échantillon renfermera :

$$x = P \frac{N_0}{N'_0}$$

M_0 activité de l'échantillon à l'origine

N'_0 " l'étalon "

Le temps actif de comptage est de 2 mn. Nous comptons successivement l'activité de l'échantillon puis celle de l'étalon double.

$$\lambda = \frac{\text{Log } 2}{T} \text{ avec la période } T \text{ de } {}^{28}\text{Al} \text{ égale à } 2,3 \text{ mn}$$

$$\lambda = \frac{0,693}{2,3 \times 60} = 0,0502 \text{ s}^{-1}$$

2/ Résultats (voir le tableau 3, chap. III)

Echantillons		teneur en phosphore %	pureté calculée par rapport au phosphore %
(départ Zn_3P_2)	d	70,8	95,6
(départ AlP)	a	65,8	88,9
(départ Mg_3P_2)	c	70,4	95,1

TABEAU 9

Le phosphure de bore BP pur contient théoriquement 74 % de phosphore.

Conclusion sur les dosages par activation.

- Les résultats donnés par les deux méthodes concordent.
- Les échantillons contiennent un excès de bore.
- L'avantage de cette méthode réside dans le fait que l'on

étudie l'échantillon sans avoir à le mettre en solution, il est récupérable et demeure intact après plusieurs essais ; sa rapidité est très intéressante.

- La précision est de l'ordre de 3 % (2ème méthode).

Ensemble des résultats.

au départ de	essais	$\frac{D}{P}$ vole chimique	$\frac{B}{P}$ activation	pureté activation %
AlP	a		1,130	88,9
AlP	b	1,03		
Mg ₃ P ₂	c	1,18		95,1
Zn ₃ P ₂	d	0,994	1,045	95,6
Zn ₃ P ₂	e	0,967		

TABLÉAU 10

Conclusion : Discussion sur la pureté des échantillons de phosphure de bore.

Les dosages que nous avons effectués sur nos produits montrent que les échantillons préparés à partir des phosphures métalliques contiennent un excès de bore (sauf au départ de phosphure de zinc).

Les spectres de rayons X de ces échantillons ne révèlent que la présence de phosphure de bore cristallisé. En particulier, ces produits ne peuvent contenir de sous-phosphure de bore, puisque les températures de synthèse sont trop faibles et que le phosphure de bore est stable à ces températures en atmosphère inerte, comme nous l'avons dit (paragraphe II, chapitre VI).

Dans les phosphures métalliques utilisés, qui sont tous des produits industriels et qui contiennent des oxydes ou des phosphates métalliques, on peut trouver du métal libre provenant, soit du corps de départ lui-même, soit de sa dissociation thermique, métal qui, lors de la synthèse du phosphure de bore, peut réduire le chlorure de bore en bore ou donner des borures, sauf dans le cas du zinc, lequel ne donne pas de borures (signalons seulement l'existence du composé interstitiel $B_{25}Zn$ jusqu'à $750^{\circ}C$ (37)).

C'est ainsi que le borure d'aluminium peut se former à $1000^{\circ}C$ par action du chlorure de bore sur le chlorure d'aluminium en présence d'hydrogène (43). Le chlorure de bore réagit sur la poudre d'aluminium à $625^{\circ}C$ pour donner le borure instable Al_2B_3 , détruit par l'acide chlorhydrique à l'ébullition, il reste un produit qui,

soumis à l'action du chlorure de bore à 950°C , donne du bore qui ne contient que 0,5 % d'aluminium. Il en est de même pour le magnésium (90) (142).

Nos échantillons peuvent donc contenir un peu de bore libre, lequel, éventuellement, constituera une partie de l'insoluble lors des attaques sulfurique ou sulfo nitrique (tableau 7). Fonction des propriétés chimiques du phosphure de bore en poudre et du bore, il serait très difficile de doser séparément cet élément à l'état libre.

Les échantillons les plus purs sont obtenus à partir du phosphure de zinc (essais d, e).

L'emploi de matières premières industrielles ne permet pas d'obtenir de phosphure de bore d'une pureté parfaite.

Les échantillons préparés en phase gazeuse (BBr_3 ou BCl_3 , P_4 , H_2) présentent un rapport $\frac{\text{B}}{\text{P}}$ exactement égal à un, mais cette synthèse est moins intéressante que celle faite au départ des phosphures métalliques.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE SUR LES ARSENIURES DE BORE

Chapitre I : Bibliographie

Les arséniures de bore sont fort peu connus.

Selon Moissan, le bore amorphe est sans action sur l'arsenic même à 750°C (13).

Par contre divers auteurs (5) (8) (96) (106) ont obtenu l'arséniure de bore BAs par union directe en chauffant du bore et de l'arsenic entre 600 et 800°C, pendant des temps très longs, dans un tube de silice, scellé sous vide. On peut utiliser pour ceci du bore cristallisé ou du bore amorphe (96). Par chauffage à température plus élevée, 1000 à 1100°C, on obtient un sous-arséniure de bore de formule discutée, B_6As (8) (96) ou $B_{13}As_2$ (66) (97).

Seule la synthèse directe est décrite dans la littérature. Nous avons essayé de préparer de l'arséniure de bore par toutes les méthodes permettant d'obtenir le phosphure de bore, et en particulier l'action des halogénures de bore à chaud sur certains arséniures métalliques (95).

Chapitre II : Préparation des arséniures de bore à partir des arséniures métalliques et des halogénures de bore.

Le mode opératoire dépend de l'halogénure utilisé.

I - Préparation à partir de chlorure de bore et d'arséniures métalliques.

D'une part, nous avons préparé par synthèse directe (comme les phosphures métalliques) les arséniures d'aluminium, de magnésium et de zinc.

Nous avons d'autre part utilisé des produits en provenance de divers laboratoires (Zn_3As_2 , en provenance de F et K, New-York ; AlAs, Alpha Inorganics, Beverly, Massachusetts ; arséniure de cuivre, "l'Arsenic" à Auzon Haute Loire, teneur en arsenic 45 %).

On peut noter au sujet de ces produits les points suivants.

La chaleur de formation de l'arséniure de magnésium Mg_3As_2 , lequel fond à $800^\circ C$ (98b), est égale à $- 96 \pm 3$ kcal par mole (99).

La chaleur de formation de l'arséniure de zinc Zn_3As_2 est comprise entre $- 30,5 \pm 3$ et $- 30,3$ kcal par mole (98b) (99). Ce produit, sous forme β , fond sous pression à $1015^\circ C$ (100).

La chaleur de formation de l'arséniure d'aluminium AlAs est comprise entre $- 27,8 \pm 0,5$ et $- 35,4 \pm 3,1$ kcal par mole (101) (102). Ce composé se dissocie, semble-t-il, avant de fondre, vers $1200^\circ C$ (98a) (102) (103) ; de plus il se décomposerait spontanément

de façon très lente à température ambiante (103). Le point de fusion de l'arséniure d'aluminium est de $1740 \pm 20^{\circ}\text{C}$ sous une pression de vapeur d'arsenic de 1 atmosphère (101). Enfin ce corps fondrait soit à une température supérieure à 1600°C (104), soit de façon non congruente à 1700°C (105).

On peut admettre que, de façon générale, les arséniures métalliques se décomposent avant de fondre ; ceci explique l'existence d'un excès d'arsenic que nous trouvons mélangé à l'arséniure de bore obtenu en faisant agir à chaud du chlorure de bore sur un arséniure.

Les données thermodynamiques concernant les arséniures de bore font totalement défaut, aussi tout calcul est impossible.

Nous avons utilisé le four à parois refroidies par aspersion d'eau pour l'étude de l'action du chlorure de bore sur une série d'arséniures métalliques. Le mode opératoire est le suivant.

L'arséniure métallique pulvérisé (arséniure de zinc, d'aluminium ou de magnésium) est placé dans la nacelle, un lent courant de chlorure de bore traverse le tube. Il se produit une réaction que l'on peut écrire :



Le chlorure métallique qui se forme et l'arsenic libre qui pouvait se trouver dans l'arséniure métallique ou qui est produit par sa dissociation thermique, ainsi qu'une partie de l'arséniure métallique, se déposent sur la paroi froide du tube. Afin d'obtenir dans la nacelle, après réaction, des produits bien cristallisés, l'appareillage est refroidi lentement.

En effectuant la réaction entre 600 et 1000°C, nous avons obtenu un mélange d'arsenic libre, d'arséniure et de sous-arséniure de bore, et éventuellement de bore libre. La réaction est compliquée par le fait qu'au-dessus de 510°C BAs se décompose partiellement en bore élémentaire et arsenic et par le fait que vers 600°C il se forme presque exclusivement l'arséniure de bore B_2As alors que vers 1000°C on obtient principalement du sous-arséniure de bore.

Le produit récupéré dans la nacelle, et qui contient les arséniures de bore, est traité par l'acide chlorhydrique à l'ébullition, ceci détruit l'arséniure métallique qui n'a pas réagi ; les arséniures de bore, l'arsenic, et éventuellement le bore élémentaire ne sont pas attaqués dans ces conditions.

Nous avons essayé sans succès de séparer les deux arséniures du mélange obtenu lors de la réaction, ceci en le chauffant sous vide à 1200°C dans le four utilisé pour effectuer la préparation. Nous condensons sur la paroi froide un mélange identique au produit de départ.

Par contre nous séparons quantitativement le sous-arséniure de bore du mélange obtenu en attaquant l'arséniure de bore, l'arsenic libre, et éventuellement le bore libre, par ébullition à reflux dans l'acide nitrique ($d = 1,33$).

Le sous-arséniure de bore se présente sous forme d'une poudre de couleur brun foncé.

L'analyse par activation a permis de déceler une légère oxydation superficielle, d'autant plus importante que l'acide nitrique employé est plus concentré.

En effet, sous l'action de neutrons rapides de 14 MeV l'oxygène donne lieu à la réaction nucléaire $^{16}\text{O} (n,p) ^{16}\text{N}$.

Le nucléide radioactif formé ^{16}N a une période de 7,36 s et est caractérisé par une émission γ de haute énergie 6,1 - 7 MeV.

Avec le bore, il se produit, entre autres, la réaction $^{11}\text{B} (n,p) ^{11}\text{Be}$.

Or, ^{11}Be formé, de période 13,6 s, possède un rayonnement γ d'énergie 6 - 9 MeV dont le spectre interfère avec le précédent. Il faut donc, pour doser l'oxygène, éliminer son influence par une méthode électronique de soustraction.

A noter que le sous-arséniure de bore ainsi obtenu, séché 70 h à l'étuve à 140°C, peut s'enflammer avec une émission de vapeur d'arsenic ou même se décomposer avec explosion violente quand on le frotte avec une pointe métallique. L'analyse par activation ne révélant aucune trace d'azote dans le sous-arséniure de bore, donc il n'y aurait pas formation d'un dérivé nitré, mais seulement d'un composé oxygéné instable, de nature indéfinie.

Lorsque la réaction est effectuée à une température inférieure à 600°C, l'arséniure de bore BAs se forme seul, comme il est stable à cette température, le mélange obtenu contient donc seulement BAs et de l'arsenic libre.

Pour séparer l'arséniure de bore de l'arsenic, nous avons essayé plusieurs méthodes :

- l'eau de Javel attaquant BAs fortement à l'ébullition et lentement à froid, l'élimination de l'arsenic au moyen de ce réactif

s'est avérée impossible.

- de même la transformation de l'arsenic libre en arsine AsH_3 par l'hydrogène naissant (zinc et acide chlorhydrique) est trop lente pour être utilisable.

Par contre, en chauffant le mélange à 540°C sous vide ou en atmosphère d'hydrogène pendant 48 h, il est possible de vaporiser totalement l'arsenic libre. Il convient de pulvériser le mélange de temps en temps afin d'éviter la formation de croûtes superficielles et de favoriser l'élimination de l'arsenic. On peut suivre l'évolution de la purification par des dosages effectués au cours du traitement.

L'arséniure de bore ainsi obtenu se présente sous forme d'une poudre de couleur brun foncé.

Le tableau 11 ci-dessous résume les résultats obtenus avec l'arséniure de zinc.

Poids de Zn_3As_2 traité g	durée de la réaction h	température $^\circ\text{C}$	poids du produit après traitement par l'acide chlorhydrique g
8	1	600	3,75
10	1,5	600	4,8
10	1,5	700	2,9

TABLEAU 11

Poids de BAs formé g	rendement (x) %	poids de sous-arséniure formé g	rendement (x)
2,85	72,0	0,136	2,4
3,59	72,5	0,114	1,3
-	-	0,933	11

(x) rendement calculé par rapport au poids d'arséniure métallique mis en réaction et compte tenu de sa pureté.

Pour des températures de réaction comprises entre 800 et 1000°C, le rendement en sous-arséniure de bore oscille entre 11 et 15 %.

Entre 600 et 1000°C, avec les arséniures de magnésium et d'aluminium, on obtient qualitativement des résultats analogues. Par exemple, après une heure de réaction à 600°C, les rendements en arséniure de bore sont égaux à 46,5 % à partir d'arséniure de magnésium, et à 36,5 % seulement au départ d'arséniure d'aluminium, ce corps se dissociant à chaud.

Il n'a pas été possible de faire réagir le chlorure de bore sur l'arséniure de cuivre.

II - Préparation à partir de bromure ou d'iodure de bore et d'arséniures métalliques.

Nous opérons, comme dans le cas du phosphure de bore, dans un tube de silice chauffé par un four à résistance. L'halogénure de bore vaporisé est entraîné par un courant d'argon.

Le bromure de bore, entre 530 et 570°C, ou l'iodure de bore, entre 530 et 550°C, réagissent sur l'arséniure de magnésium pour donner de l'arséniure de bore. Dans les mêmes conditions les arséniures d'aluminium ou de zinc ne semblent pas réagir sur le bromure ou sur l'iodure de bore.

En fonction seulement des chaleurs de formation des arséniures métalliques données au paragraphe précédent, et des enthalpies de formation des halogénures de bore et des halogénures métalliques, données dans la première partie de ce travail (tableaux 4 - 5) nous constatons qu'à la synthèse au départ d'arséniure de magnésium.

correspondrait une diminution d'enthalpie (à 25°C) beaucoup plus grande que celle afférant aux arséniures de zinc ou d'aluminium.

De plus, en ce qui concerne l'arséniure d'aluminium, pour lequel nous notons la plus faible diminution d'enthalpie, nous avons déjà vu qu'il se décompose de façon très lente dès la température ordinaire (103).

En conclusion, seule la préparation de l'arséniure de bore à partir d'arséniure de zinc et de chlorure de bore, à 600°C dans le four à parois refroidies, est intéressante.

Cette opération, facile à conduire, donne un produit pur.

Chapitre III : Autres essais de préparation des arséniures de bore.

Sans grand succès, nous avons essayé de préparer l'arséniure de bore au moyen de réactions mettant en jeu des matières premières variées : bore ou halogénures de bore, arsenic, halogénures d'arsenic, arsine ou arséniures métalliques.

I - Action des arséniures métalliques sur le bore élémentaire.

Parmi les arséniures métalliques, nous avons choisi l'arséniure de magnésium qui fond à température plus basse, 800°C (98b).

Dans le four à parois refroidies on n'a pas observé de réaction, entre le bore cristallisé (Borax Français 99,6 %) et l'arséniure de magnésium, après une heure de chauffage, sous vide et pour des températures comprises entre 770 et 860°C ; de même le bore amorphe (Borax Français, 90-92 %) et l'arséniure de magnésium ne réagissent pas, en atmosphère d'azote, à 900°C .

II - Action de l'hydrogène arsénié sur le bore élémentaire.

Les arsines AsH_3 sont préparées par action de l'acide chlorhydrique concentré sur l'arséniure de zinc, par exemple, dans un ballon à trois tubulures, contenant l'arséniure métallique. Une tubulure permet l'introduction de l'acide, une seconde l'arrivée d'un courant d'argon, et la troisième l'évacuation des gaz, lesquels sont séchés par passage sur du chlorure de calcium sec en grains et sur de l'anhydride phosphorique. Le mélange d'arsine et d'argon traverse

ensuite un tube de silice, chauffé par un four à résistance, contenant divers échantillons de poudre de bore, placés dans des nacelles de silice et préalablement dégazés par chauffage prolongé à 530°C dans un courant d'argon. Les gaz en excès s'échappent après barbotage par exemple dans de la glycérine.

Après traitement pendant 8 h à 560°C, le poids de certains échantillons a augmenté, c'est le cas en particulier du bore amorphe, en provenance du Dorax-Français (pureté 90 - 92 %) ou des établissements Partiot (75 - 80 %), et du bore cristallisé fourni par Cooper (99,6 %), par contre le bore cristallisé en provenance du Dorax Français (99,6 %) n'a pas réagi. L'analyse aux rayons X de ces différents produits ne révèle la présence de faibles quantités d'arséniure de bore cristallisé que dans le cas du bore Cooper (99,6 %), le rendement de la transformation n'atteint que 2,5 %.

La synthèse ne semble donc possible qu'en utilisant du bore très pur et de très fine granulométrie. Le rendement de cette réaction, en utilisant cet appareillage, ne peut guère être amélioré ; en effet, les arsines sont instables et dissociées à une température inférieure à celle qui serait nécessaire pour la synthèse de l'arséniure de bore ; on note en effet dès 500°C un dépôt d'arsenic cristallisé sur les parties froides du tube, la concentration en arsenic est donc faible dans la zone réactionnelle.

III - Action d'un mélange chlorure de bore - hydrogène sur de la vapeur d'arsenic.

Le mélange gazeux chlorure de bore, arsenic vapeur et éventuellement hydrogène est préparé en faisant passer dans un tube

de silice, entre 550 et 620°C, du chlorure de bore et de l'hydrogène sur de l'arsenic cristallisé. Ce mélange passe ensuite dans la zone du tube réactionnel chauffée à 720°C ou à 900°C, en présence d'hydrogène, ou à 800°C, sans hydrogène.

Bien qu'un brevet ait été pris (106) pour préparer ainsi des arséniures de bore, nous n'avons pu, en aucun cas, obtenir ces dérivés ; nous avons seulement constaté, en présence d'hydrogène, la formation d'arsine AsH_3 .

Le fait qu'il n'y ait pas eu formation, dans ces conditions, d'arséniures de bore semble prouver que le composé d'addition $BCl_3 \cdot AsH_3$ ne se dissocie pas pour donner de l'arséniure de bore et de l'acide chlorhydrique, mais qu'il se décompose en chlorure de bore, arsenic et hydrogène, ce qui confirme les résultats obtenus par STIEBER, en tube scellé à la température ordinaire (55).

IV - Action d'un mélange chlorure de bore - hydrogène sur le chlorure d'arsenic.

Un mélange gazeux de chlorure de bore et d'hydrogène barbote dans du trichlorure d'arsenic, placé dans un piège et maintenu à l'ébullition (130°C). Le mélange ternaire traverse ensuite un tube de silice chauffé par un four.

Contrairement aux indications d'un brevet (31) nous n'avons pas obtenu d'arséniure de bore entre 550 et 800°C mais observé seulement la réduction du chlorure d'arsenic en arsenic.

V - Action de l'iodure de bore sur l'iodure d'arsenic.

On sait qu'il n'existe aucune combinaison entre le

trichlorure d'arsenic et les halogénures de bore (56). Mais on connaît le composé d'addition $PI_3 \cdot BI_3$ (19) qui précipite à la température ordinaire dès qu'on mélange les solutions des triiodures de bore et de phosphore dans le sulfure de carbone. Ce corps se dissocie à $900^\circ C$ pour donner du phosphure de bore.

Ainsi nous avons mélangé, à l'abri de l'air, des solutions d'iodure de bore et de triiodure d'arsenic dans le sulfure de carbone anhydre, nous n'avons pas obtenu de précipité. L'examen des solutions initiales et du mélange, à l'aide d'un spectrographe infra-rouge ne décèle aucune bande nouvelle dans le mélange.

Il semble que l'iodure de bore ne réagisse pas sur l'iodure d'arsenic dans le sulfure de carbone à la température ordinaire.

En conclusion, seule l'action à $560^\circ C$ de l'hydrogène arsénié sur du bore très pur et très finement pulvérisé conduit à la formation de faibles quantités d'arséniure de bore BAs .

Chapitre IV : Propriétés des arséniures de bore.

Nous envisageons successivement les propriétés chimiques et la stabilité thermique des deux arséniures de bore.

I - Propriétés chimiques.

En étudiant le système B - As aux rayons X, Eliseev a montré que seuls existent l'arséniure de bore BAs et le sous-arséniure B_6As et que le bore et l'arsenic ne sont pas notablement solubles dans ces composés (96). On trouve peu de renseignements dans la littérature concernant les propriétés chimiques des arséniures de bore.

L'arséniure de bore est soluble à 15 % dans le phosphure de bore (22).

Le sous-arséniure de bore a une densité de 3,53 (calculée = 3,58) (96).

Le sous-arséniure de bore n'est pas attaqué par les solutions bouillantes d'acides minéraux (5) (8) (97), les solutions de base (5) et les alcalis fondus (97).

Nous avons procédé à des essais comparatifs des propriétés chimiques des arséniures de bore.

1/ L'arséniure de bore BAs .

BAs est totalement détruit par les réactifs suivants à l'ébullition : acide perchlorique (à 65 %), mélange sulfonitrique, acide

sulfurique (98 %), acide nitrique ($d = 1,33$), sulfate cérique en solution sulfurique, eau oxygénée (à 64 %).

Il est fortement attaqué par l'eau de Javel à l'ébullition, et faiblement par une lessive de soude à l'ébullition ou par l'eau de Javel à froid. L'acide chlorhydrique est sans action.

Nous allons étudier quelques réactions conduites à des températures pour lesquelles l'arséniure de bore est stable, c'est-à-dire au-dessous de 610°C .

A 540°C , l'arséniure de bore est totalement détruit par le chlore.

Au-dessous de 600°C , l'ammoniac provoque une diminution de poids et il apparaît en surface de l'échantillon une couche blanche mal cristallisée qui semble constituée par du nitrure de bore, sous la forme cubique (le spectre de diffraction de rayons X du nitrure cubique est connu (9)). La réaction peut s'écrire :



Le mauvais état cristallin du nitrure de bore formé est dû, semble-t-il, au fait que la température de réaction atteinte est insuffisante ; mais nous sommes limités car, au-dessus de 610°C , l'ammoniac pourrait peut-être réagir sur le bore formé par dissociation de l'arséniure de bore et donner du nitrure.

Par exemple, à 590°C , après 7 h de traitement, on a converti 41 % de l'arséniure de bore en nitrure.

L'arsine formée est caractérisée par ses propriétés

réductrices vis-à-vis du nitrate d'argent.

La vapeur de phosphore est sans action à 540°C sur l'arséniure de bore.

Entre 440 et 600°C , l'acide sulfhydrique, lequel est partiellement dissocié, ou la vapeur de soufre, transforment BAs en un produit gris jaune, mal cristallisé, hydrolysable à l'air avec dégagement d'hydrogène sulfuré partiellement volatil ou décomposé à la température de réaction, contenant du bore, de l'arsenic et du soufre et de composition non stoechiométrique ; en particulier ce produit ne correspond pas à B_2AsS_4 , composé analogue à BPS_4 (62). La teneur en arsenic diminue lorsque la température de réaction augmente.

A 540°C , l'étain mouille mal l'arséniure de bore, le zinc l'attaque faiblement, avec formation vraisemblable de bore et d'arséniures métalliques, les borures de zinc et d'étain n'étant pas connus.

En fonction de ceci, nous avons sans succès, essayé d'obtenir des monocristaux d'arséniure de bore.

Nous opérons dans des tubes de silice, scellés sous vide, contenant du zinc ou de l'étain, de l'arséniure de bore et, éventuellement, de l'arsenic dont la tension de vapeur élevée (107a) s'oppose à la dissociation de l'arséniure de bore (à chaud les arséniures de zinc ou d'étain sont partiellement dissociés).

Nous chauffons pendant deux jours à 675°C , en présence de zinc ou d'étain, ou à 740°C avec le zinc. Nous laissons refroidir ensuite lentement pendant quatre jours, puis nous dissolvons les métaux et les arséniures par ébullition dans l'acide chlorhydrique.

2/ Le sous-arséniure de bore.

Nous avons constaté que le sous-arséniure de bore est fortement attaqué à l'ébullition par l'acide perchlorique (à 65 %) et l'acide sulfurique (à 98 %) ; l'eau de Javel et l'eau oxygénée (à 64 %) l'attaquent moins énergiquement.

L'acide nitrique concentré, l'eau régale, l'acide chlorhydrique et la soude sont sans action.

Les carbonates alcalins fondus réagissent lentement sur le sous-arséniure de bore, il y a perte d'arsenic par volatilisation, seuls les nitrates alcalins et le bioxyde de sodium réagissent sur lui de façon violente.

A 540°C il est fortement attaqué par le chlore, par contre l'ammoniac et le phosphore sont sans action.

Au-dessous de 600°C l'acide sulfhydrique ou la vapeur de soufre n'attaquent pas le sous-arséniure de bore.

II - Stabilité thermique.

On sait seulement que l'arséniure de bore est stable dans une atmosphère d'arsenic à 920°C (5).

Nous avons étudié, comme pour le phosphure de bore, la stabilité thermique des arséniures de bore.

1/ L'arséniure de bore.

Dans l'air B₂S₃ se décompose, lui-même ou ses produits

d'oxydation, en trois temps, à 470°C, à 610°C et finalement vers 1300°C.

Entre 470 et 610°C il apparaît seulement de l'arsenic cristallisé. Au-dessus de 610°C les produits d'oxydation ou de décomposition sont complexes ; parmi eux nous notons la présence probable d'anhydride arsénieux et d'arséniates de bore, composés qui sont tous cristallisés, et d'oxydes de bore vitreux ou amorphes (Fig. 9).

Chauffé sous vide, en atmosphère d'hydrogène ou d'azote, BAs se dissocie au-dessus de 610°C en bore et arsenic.

Williams a obtenu le sous-arséniure de bore B_6As en chauffant un échantillon de BAs (préparé par synthèse directe) à 1135°C, dans un courant d'argon (8). En suivant la variation de la masse de l'échantillon par thermogravimétrie, cet auteur a "extrapolé" la composition du sous-arséniure.

Perri, en chauffant BAs cubique (obtenu par union directe) au-dessus de 920°C, en présence de vapeur d'arsenic, a préparé un corps, dont il ne donne pas la formule mais dont la structure est orthorhombique, structure qui est celle du sous-arséniure de bore (5).

Eliseev prépare B_6As , soit par synthèse directe, soit par chauffage de BAs à 1070°C (96).

Nous avons vérifié que les produits résultant du chauffage de BAs sous vide, ou dans une atmosphère d'hydrogène ou d'azote sont totalement solubles dans l'acide nitrique à l'ébullition, ce qui confirme l'absence de sous-arséniure de bore.

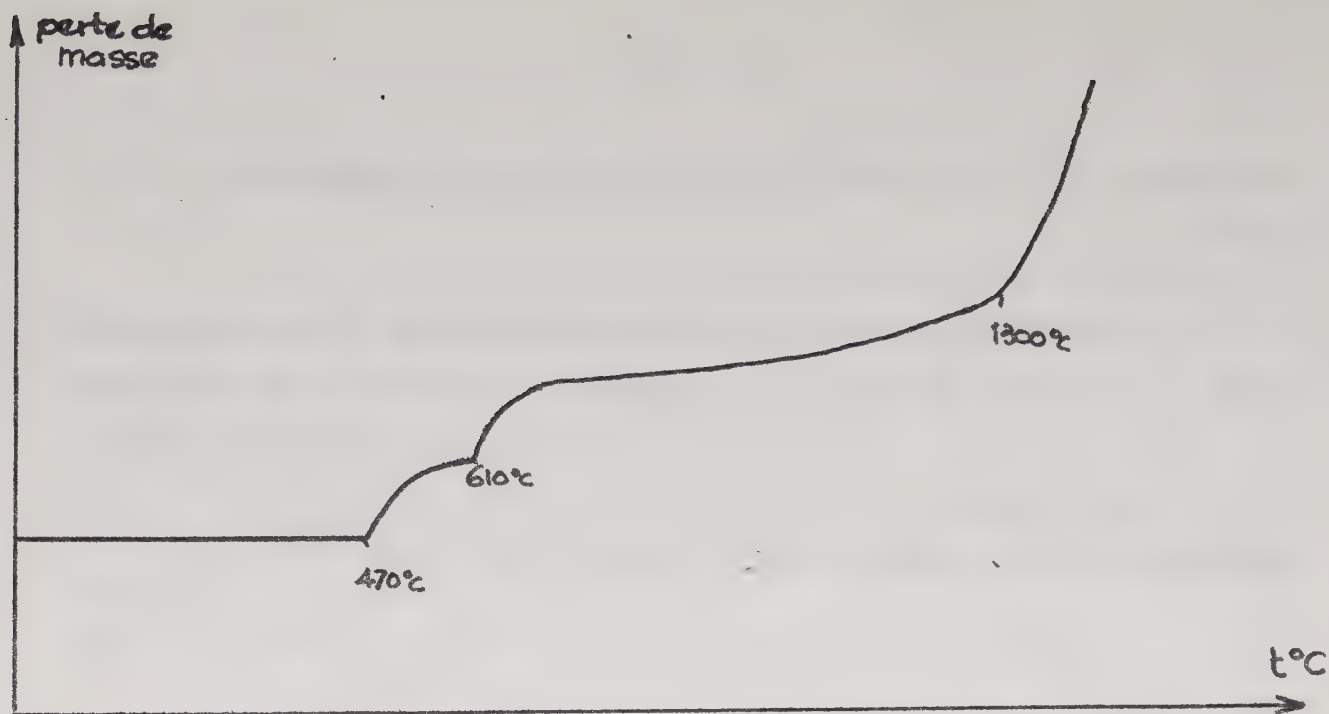


Fig.9 Oxydation de l'arséniure de bore dans l'air

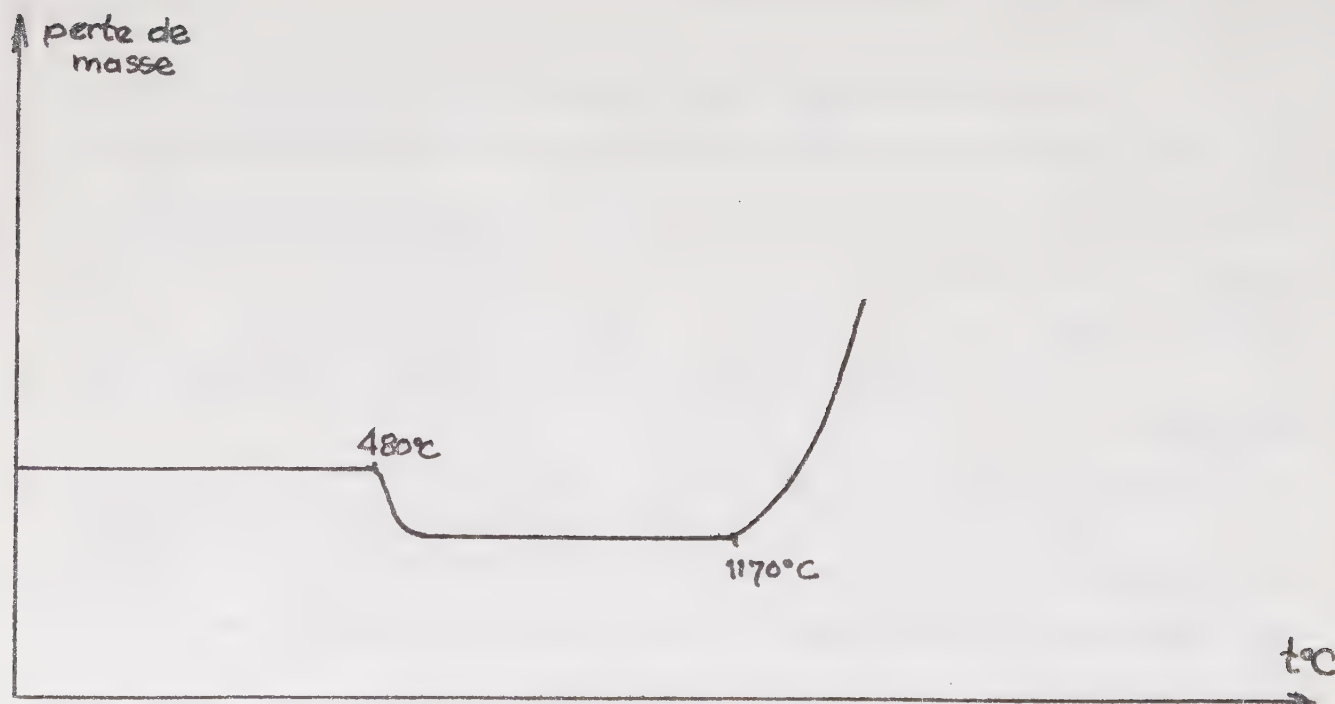


Fig.10 Oxydation du sous-arséniure de bore dans l'air

Nous pensons que la formation du sous-arséniure de bore exige, en plus d'une température élevée, la présence d'un excès d'arsenic, ce qui expliquerait sa présence lors de la préparation de l'arséniure de bore à partir des arséniures métalliques et du chlorure de bore.

2/ Le sous-arséniure de bore.

Dans l'air le sous-arséniure de bore s'oxyde à 480°C avec augmentation de poids et formation probable d'anhydride borique et d'arséniate de bore (forme dense) hexagonaux. Vers 1170°C les produits d'oxydation sont volatils et il y a perte de masse (Fig. 10). Chauffé sous vide, il se décompose vers 840°C .

Enfin les arséniures de bore sont totalement détruits par la flamme oxyacétylénique.

Chapitre V : analyses chimiques.

Nous envisagerons successivement l'analyse de l'arsenic, des arséniures métalliques et des arséniures de bore.

I - Dosage de l'arsenic.

Nous utilisons de l'arsenic technique (P. Colabo) que nous pulvérisons. Le produit est mis en solution dans l'acide sulfurique concentré à l'ébullition.

On dose As^{3+} en l'oxydant en As^{5+} par le bromate de potassium, en milieu acide chlorhydrique 4N ou sulfurique 10N à 60°C , en présence d'un excès de bromure de potassium et de quelques gouttes d'héliantine (85C). La fin du dosage est indiquée par la décoloration de l'héliantine sous l'influence du brome libéré par l'action d'un excès de bromate sur le bromure.

Le produit contient 98 % d'arsenic.

II - Dosage des arséniures métalliques.

En général un "arséniure commercial" est un mélange d'arséniure métallique, d'arsenic libre, d'une petite quantité d'oxydes du métal et de métal libre dont la teneur est faible si la synthèse est faite avec un excès d'arsenic.

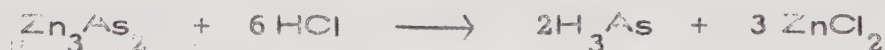
Il faut déterminer la teneur du produit en arsenic réellement engagé sous forme d'arséniure ("actif").

Le dosage s'est avéré assez délicat à mettre au point, d'autant, qu'en général, à notre connaissance, dans les publications relatives aux arséniures métalliques il n'est pas donné de méthodes d'analyse.

Lorsque l'arséniure est destructible par l'eau (arséniure de magnésium ou d'aluminium) on peut, en recueillant l'arsine formée, doser l'arsenic actif. On a une réaction de la forme :



Avec les arséniures non hydrolysables il faut attaquer par un acide. Par exemple :



L'arsine H_3As étant très réductrice il convient de ne pas employer pour l'attaque de l'arséniure un acide oxydant. Il est à noter qu'en présence de métal l'acide phosphorique est à prohiber car l'hydrogène naissant produit par attaque du métal réduit l'acide à l'état de phosphine H_3P qui interfère lors du dosage avec H_3As . Lors de l'attaque d'un échantillon d'arséniure par l'acide chlorhydrique en présence de métal libre, l'hydrogène naissant formé par l'attaque du métal transforme un peu d'arsenic libre, qui existe dans l'échantillon, en arsine, par suite les teneurs en arsenic combiné sous forme d'arséniure sont donc connues avec un très léger excès.

Le résidu provenant de l'attaque de l'arséniure par l'acide est filtré. La partie solide constituée par l'arsenic non combiné est pesé ; le métal est dosé dans le filtrat.

Pour doser les arsines dégagées nous avons utilisé deux méthodes :

1/ Le volume des gaz dégagés (arsine, hydrogène) est mesuré dans un tube gradué au-dessus d'une solution d'acide chlorhydrique, dans laquelle l'arsine est insoluble. Puis on absorbe sélectivement l'arsine par le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique. Cette méthode peu précise est analogue à celle adoptée pour le dosage des phosphines lors des contrôles industriels de phosphures métalliques (Cf. p. 65).

2/ Oxydation de l'arsine par l'acide nitrique et dosage de l'acide orthoarsénique formé.

L'échantillon à analyser est placé dans un ballon à trois tubulures, l'une d'elle permet l'introduction, suivant les cas, d'eau ou d'acide chlorhydrique ; par la seconde on envoie un courant d'azote destiné à entraîner les produits de la réaction (arsine, hydrogène). Ces gaz se dégagent par la troisième tubulure, laquelle est surmontée d'un réfrigérant à eau, puis vont barboter dans trois flacons laveurs Durand contenant de l'acide nitrique ($d = 1,33$). Après ébullition prolongée du contenu du ballon, la solution nitrique contenue dans les laveurs est récupérée et portée à l'ébullition à reflux.

On dose la deuxième fonction de l'acide orthoarsénique par potentiométrie au moyen de soude (la première fonction de l'acide arsénique étant neutralisée en même temps que l'excès d'acide nitrique).

a) Arséniure d'aluminium.

Si l'hydrolyse est faite par l'eau, il faudra, pour doser

l'aluminium combiné à l'état d'arséniure, dissoudre sélectivement l'hydroxyde d'aluminium formé, lequel est mélangé à de l'arsenic et à de l'aluminium libres. Il n'existe pratiquement aucun moyen de dissoudre cet hydroxyde sans attaquer l'aluminium, en effet, l'acide acétique, qui n'attaque pas l'aluminium métallique libre, ne transforme qu'une partie de l'hydroxyde d'aluminium en ion Al^{3+} , ceci à cause de l'effet tampon qui limite le pH à des valeurs trop fortes pour une dissolution totale.

Nous avons donc attaqué l'arséniure d'aluminium par l'acide chlorhydrique.

Après attaque, l'aluminium total présent dans le filtrat est précipité à 70 ou 80°C, en milieu de pH 4 à 10, à l'état d'oxinate d'aluminium $Al(C_9H_6NO)_3$. Le précipité est séché à 130°C et pesé (85d).

Passerini (98a) mettait l'arséniure d'aluminium en solution dans l'acide nitrique et dosait l'arsenic à l'état de pyroarséniate de magnésium et l'aluminium à l'état d'oxyde. Cette méthode ne permet de déterminer que l'arsenic total.

Récemment on a préconisé, pour purifier un échantillon d'arséniure, de dissoudre sélectivement l'aluminium métallique par le dibromométhane - 1,2 (101).

b) Arséniure de zinc.

Seule une attaque par l'acide chlorhydrique est possible.

Le zinc total se titre par l'acide éthylène diamine tétra-cétique sous forme de sel disodique (encore appelé EDTA, trilon B,

complexon III).

La solution de $Zn II$ est titrée à pH 4,5 , en présence de tampon acétique. On utilise la dithizone comme indicateur. Le dosage s'effectue en milieu hydroalcoolique (50 % d'éthanol) , afin de solubiliser la dithizone et le dithizonate de zinc (85 f).

Le virage est, dans le cas présent, assez délicat à observer.

c) Arséniure de magnésium.

Passerini (98b) préconise une hydrolyse par l'eau. L'arsine formée est absorbée dans l'acide nitrique ; l'arsenic est dosé à l'état de pyroarséniate de magnésium. La solution, après hydrolyse, est traitée par le chlorure d'ammonium pour dissoudre l'hydroxyde de magnésium formé ; on filtre et on recueille l'arsenic et le magnésium non combinés ; dans le filtrat, le magnésium est précipité à l'état de pyrophosphate de magnésium.

Nous avons attaqué l'arséniure selon la même méthode et dosé le magnésium actif soit par précipitation du phosphate ammoniaco magnésien (dissolution par l'acide chlorhydrique en excès et dosage en retour par la soude en présence de vert de bromocrésol (85g)) soit par titrage à 60°C par l'EDTA à pH 10 en présence de tampon ammoniacal (85e) ; le noir ériochrome T est utilisé comme indicateur de concentration de l'ion Mg^{2+} .

Il faut rappeler que le magnésium métallique libre, réagit faiblement sur l'eau à l'ébullition avec formation d'hydrogène et d'hydroxyde de magnésium.

Le tableau 12, ci-après, donne un exemple de chaque dosage.

(les résultats sont exprimés en %).

arséniure	As actif : trouvé	As actif : théorique	pureté	métal : trouvé	métal : théorique	arsenic libre	bilan
Zn_3As_2KK	41,1	43,3	94,9	54,3	56,7	2,0	97,4
$AlAs(\alpha)$	51,1	73,5	69,5	20,6	30,5	29,3	101,0
Mg_3As_2	44,3	67,3	65,8	33,6	32,7	+ métal 15,6	93,5

TAB LEAU 12

Les résultats obtenus pour l'arséniure de magnésium s'expliquent par le fait que la synthèse de l'arséniure de magnésium a été opérée dans un creuset couvert ; ce produit contient donc une proportion importante d'oxydes, d'arsenic et de magnésium.

III - Dosage du sous-arséniure de bore.

Nous n'avons trouvé, dans la littérature, qu'une seule référence récente sur le dosage du sous-arséniure de bore B_6As .

Reschikova (85) attaque ce corps par un mélange fondu de soude et de peroxyde de sodium, dans un creuset de nickel. Après mise en solution par de l'acide sulfurique du contenu du creuset, l'arsenic V formé oxyde un iodure alcalin en iode, iode que l'on dose par le thiosulfate de sodium. La solution d'acide borique est amenée à pH 6,9 après addition de mannitol, on ajoute une liqueur titrée de soude jusqu'à ce qu'on retrouve le pH initial. Nous avons constaté

que le dosage est ainsi bien meilleur que lorsqu'on opère à pH 5,8 valeur préconisée antérieurement par Schaefer (110).

Les ions Ni^{2+} provenant de l'attaque du creuset ne sont pas gênants puisque l'hydroxyde de nickel précipite à pH 7,2 (88 d).

En fonction de ses propriétés chimiques la mise en solution du sous-arséniure de bore semble seulement possible par attaque au moyen de sels oxydants fondus (peroxyde de sodium, nitrates alcalins).

L'attaque au peroxyde de sodium dans une bombe de nickel s'est avérée impossible, il y a vraisemblablement formation de borures de nickel difficilement oxydables donc pertes de bore et corrosion de la bombe. Par suite il faut oxyder le sous-arséniure par le peroxyde de sodium dans un creuset de graphite compact, au bain de sable. On traite ensuite par l'acide chlorhydrique à reflux (obtention d'acide orthoarsénique et destruction des peroxydes).

L'arsenic est dosé par réduction de H_3AsO_4 , par iodo-métrie (85C).

Après neutralisation de l'excès d'acide chlorhydrique et de la première fonction arsénique nous dosons l'ensemble acide borique-deuxième fonction de l'acide arsénique, ceci par la soude en présence d'un indicateur mixte (méthode appliquée au dosage d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide borique (84)), l'addition de mannitol se fait après neutralisation de la deuxième fonction arsénique.

Nous déterminons ainsi un rapport atomique $\frac{\text{B}}{\text{As}}$ compris entre 6,2 et 6,3, ce qui implique une formule intermédiaire entre B_6As et B_{13}As_2 .

IV - Dosage de l'arséniure de bore.

La mise en solution se fait par attaque au moyen d'acide nitrique, par ébullition à reflux.

Après neutralisation par la soude de l'acide nitrique en excès et de la première fonction arsénique, on dose par potentiométrie la deuxième fonction arsénique ; enfin, après addition de mannitol, on dose l'acide borique. Il est également possible de doser l'ensemble des deux acides en présence d'un indicateur mixte comme dans le cas du sous-arséniure de bore.

L'arsenic est dosé sélectivement après double précipitation de l'arséniate ammoniaco magnésien, dissolution par l'acide chlorhydrique en excès, et dosage en retour par la soude en présence de vert de bromocrésol.

A noter que la précipitation de l'arséniate ammoniaco magnésien est très lente, aussi laissons nous reposer le mélange pendant une nuit. Nous filtrons après avoir refroidi la solution aux environs de 0°C et nous lavons le précipité avec très peu d'ammoniaque froide à 5 % (139a).

Nous avons dosé, comme pour le phosphore de bore, les impuretés dans les échantillons d'arséniure de bore préparés à partir d'arséniure de zinc et de chlorure de bore. La spectrographie d'émission d'arc montre que ces produits sont exempts de silicium, d'aluminium et de magnésium, et ne contiennent que 1 % de zinc comme impureté, résultat que confirme un dosage colorimétrique à la dithizone (92a).

Les échantillons d'arséniure de bore ont une pureté de 95 %, avec un excès d'arsenic libre et 1 % de zinc.

Remarques :

1/ Malgré de nombreux essais, nous n'avons pas réussi à mettre au point le dosage de l'ion AsO_4^{3-} en milieu nitrique selon une méthode analogue à celle appliquée au dosage des phosphates par précipitation du phosphomolybdate de quinoléine (87).

2/ Le dosage acidimétrique de l'acide orthoarsénique par potentiométrie en présence d'ions Ag^+ , calqué sur celui de l'acide phosphorique, n'a pas donné de bons résultats.

3/ Nous avons essayé sans succès d'extraire l'ion AsO_4^{3-} contenu dans le mélange d'acides : H_3AsO_4 , H_3BO_3 , HCl , en le retenant sélectivement sur une résine échangeuse d'anions : résine basique faible (amberlite IR 45 (OH)) ou résine basique forte (IRA 400 (Cl)) (85 g).

Une résine anionique, basique forte, sous forme OH libre, retient l'ion AsO_4^{3-} et ne fixe pas l'acide borique (108).

4/ Par des mesures de vitesse de diffusion sur papier Ossicini (109) a déterminé qu'une mole d'acide orthoarsénique se complexe avec une mole de mannitol. Il est d'autre part connu que As^{V} se complexe avec les polyalcools (88c).

Nous avons pu mettre en évidence les faits suivants en étudiant, par potentiométrie, la neutralisation de mélanges étalons d'acide borique, d'acide chlorhydrique (ce dernier en excès) et d'orthoarséniate de sodium.

Si dans le mélange ternaire nous neutralisons par la soude, en premier lieu, l'excès d'acide chlorhydrique et la première fonction arsénique, puis la deuxième acidité arsénique, et enfin, après addition de mannite, l'acide borique, les résultats obtenus sont corrects.

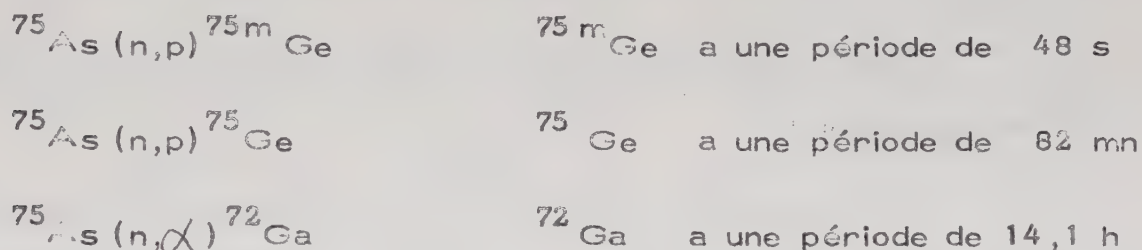
Par contre, si nous ajoutons le mannitol après le premier point d'équivalence de façon à neutraliser l'ensemble de la deuxième acidité arsénique et de l'acide borique, les quantités trouvées et d'acide arsénique et d'acide borique sont trop faibles, et elles varient suivant la quantité de mannite ajoutée.

Nous avons pu constater en l'absence d'acide borique, que l'addition de mannitol après la neutralisation de la première fonction arsénique "distend" la deuxième fonction, comme s'il se formait un complexe acide entre le mannitol et l'acide arsénique.

Chapitre VI : Analyse par activation des arséniures de bore.

I - Principe.

Par irradiation aux neutrons rapides de 14 MeV, l'arsenic (isotope 75) donne lieu aux réactions suivantes :



Le radioélément utilisé pour l'analyse est ^{75m}Ge de période 48 s, possédant un rayonnement γ d'énergie égale à 139 KeV. Nous appliquons la même méthode que pour le dosage du phosphore.

II - Sous-arséniure de bore.

L'échantillon de sous-arséniure dont on veut doser l'arsenic est placé entre deux étalons identiques composés d'un mélange bore-arsenic (dans un rapport aussi voisin que possible de celui correspondant à B_{13}As_2) ; l'ensemble est irradié pendant 2 mn. La comparaison des activités (mesurées pendant 1 mn) produites par ^{75m}Ge dans l'échantillon, et les deux étalons permet de déterminer la teneur en arsenic.

Cette méthode permettrait d'attribuer au sous-arséniure de bore la formule B_{13}As_2 de préférence à la formule B_6As .

Elle nous a permis aussi de déterminer la pureté de divers échantillons :

90,0 % 94,5 % 99,3 % 99,3 %

III - Arséniure de bore.

Dans des conditions analogues aux précédentes, nous avons irradié pendant 30 s et compté l'activité pendant le même temps.

Pour un échantillon, une moyenne de 2 essais a donné une pureté de 93 %.

Nous avons procédé à une série de six essais ($n = 6$) pour un autre échantillon, de masse 70,385 mg, qui devrait contenir théoriquement :

$$70,385 \times \frac{87,41}{100} = 61,523 \text{ mg d'arsenic}$$

Le tableau ci-dessous donne les résultats expérimentaux.

poinds d'arsenic	:	:	:	:	:	:
trouvé (mg)	67,8	70,8	61,9	71,2	61,5	67,8

TABLEAU 10

Etude des résultats à l'aide du calcul statistique.

Nous définissons d'après Lacroix (111) :

la moyenne arithmétique $\bar{x} = 66,80$

l'écart type $\sigma = 4,22$

l'écart moyen $\sigma_m = 1,72$

Toute mesure a 95 % de chances de se trouver dans les limites.

$$\bar{x} \pm \sigma_t$$

t est défini par les tables de Fischer pour :

$$N = n - 1 = 5 \text{ et } P = 0,05, \quad t = 2,571$$

$$\text{d'où } x = 66,8 \pm 10,8$$

Les limites permises pour x sont donc

$$56,0 < x < 77,6$$

il n'y a pas de résultat aberrant.

De même la valeur moyenne vraie a 95 % de chances de se trouver dans les limites.

$$\bar{x} \pm \sigma_m$$

$$\text{d'où } x = 66,8 \pm 4,4$$

ce qui conduit à une erreur relative sur la détermination de la teneur en arsenic.

$$\frac{100 \sigma_m}{66,8} = \pm 6,6 \%$$

La pureté de l'échantillon analysé est donc :

$$\frac{61,5}{66,8} \times 100 = 92,0 \pm 6,6 \%$$

Conclusions :

1/ En ce qui concerne la formule du sous-arséniure de bore l'analyse chimique nous permet de déterminer seulement le rapport atomique $\frac{B}{As}$ voisin de 6,2 - 6,3 , ce qui implique une composition intermédiaire entre celles correspondant à B_6As ou à $B_{13}As_2$. Il ne nous est pas possible de choisir une formule plutôt qu'une autre étant donné les difficultés de l'analyse. Nous avons vu que les auteurs sont partagés sur ce sujet, et qu'en fait il semble n'exister qu'un seul sous-arséniure.

Les pertes qui ont lieu lors de la mise en solution du sous-arséniure empêchent le dosage du bore et de l'arsenic donc le calcul de sa pureté ; seul le dosage par activation est possible ; il permet de plus, d'opter peut être pour la formule $B_{13}As_2$.

2/ Les résultats sur la détermination de la pureté de l'arséniure de bore par activation (93,0 et 92,0 %) concordent avec ceux de l'analyse chimique (95 %).

TROISIEME PARTIE

COMPOSES DU BORE AVEC L'AZOTE, L'ANTIMOINE ET LE BISMUTH

Chapitre I : Nitrure de bore.

Nous avons essayé de préparer du nitrure de bore selon le procédé utilisé précédemment pour la synthèse du phosphure ou de l'arséniure de bore : action du chlorure de bore sur les nitrures métalliques.

Rien n'a été publié concernant cette réaction qui, d'ailleurs, ne peut présenter qu'un intérêt théorique : on prépare en effet très facilement du nitrure de bore pur par action du chlorure de bore sur l'ammoniac (113) (114) (122), alors que les nitrures métalliques sont obtenus difficilement à partir du métal et d'ammoniac.

Signalons que Kroll (112) aurait obtenu le composé B_3N en chauffant à $900^{\circ}C$ un mélange d'anhydride borique et de nitrure de magnésium.

I - Préparation :

Nous connaissons les valeurs thermodynamiques (47) suivantes :

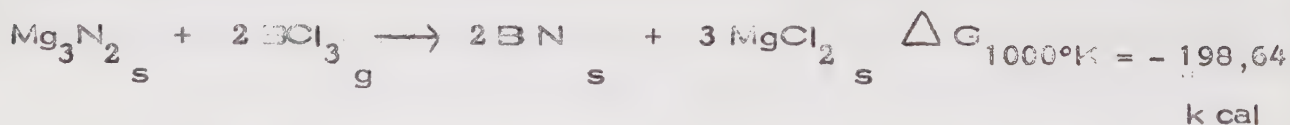
Composés	$-\Delta H_{298}$ kcal/mole	S_{298} cal.deg. ⁻¹ mole ⁻¹
BN solide	$60,7 \pm 2,5$	$3,67 \pm 0,05$
AlN s	$76,5 \pm 1,0$	$5,0 \pm 1,0$
Mg ₃ N ₂ s	$110,3 \pm 3,0$	$21,0 \pm 2,0$

TABLÉAU 14

Si, en première approximation, nous négligeons les termes provenant des chaleurs spécifiques, la variation d'énergie libre à la température T°K sera

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}$$

En utilisant les données des tableaux 2 et 14 - le chlorure de bore est à l'état gazeux, les autres réactifs sont solides - nous calculons



Ces résultats montrent que la synthèse du nitrure de bore à partir du nitrure de magnésium est possible à 700°C, alors qu'elle ne l'est pas dans le cas du nitrure d'aluminium à 1000°C.

Nous utilisons pour ces essais le four à parois refroidies.

Le nitrure de magnésium en poudre (Prolabo) est placé dans la nacelle. Nous avons constaté que ce produit se dissocie de façon notable dès 800°C .

Nous opérons entre 700 et 1000°C avec un courant de chlorure de bore, pur ou mélangé avec de l'azote. La réaction démarre brutalement.

En fin de manipulation nous recueillons dans la nacelle un mélange constitué par du nitrure de magnésium qui n'a pas réagi, du chlorure de magnésium, du bore amorphe, éventuellement du borure de magnésium, et du nitrure de bore hexagonal cristallisé. On traite ce mélange par l'acide chlorhydrique concentré à l'ébullition. Après l'attaque on récupère le nitrure de bore et le bore ; nous avons vérifié que le nitrure de bore n'est pas sensiblement hydrolysé dans ces conditions.

Le tableau 15 résume les résultats obtenus à partir de 4 g de nitrure de magnésium (ce qui correspond, en théorie à 1,96 g de nitrure de bore). Les rendements sont calculés par rapport au nitrure métallique mis en réaction.

Nous avons constaté que la réaction n'a pas lieu à 600°C , mais commence à 700°C . Le rendement augmente, d'une part avec la durée de l'opération (essais 3 et 4), et d'autre part, et ceci jusqu'à 1000°C , avec la température.

Les produits les plus purs sont obtenus lorsqu'on travaille à 800°C en présence d'azote (essai 3).

Le fait d'ajouter de l'azote, d'une part réduit la dissociation

Le nitrure d'aluminium (Koch Light, Grande Bretagne) ne réagit pas avec le chlorure de bore à 800 ou à 1000°C.

N° Essai	Température °C	Durée mn	Réactifs gazeux	Poids obtenu après traitement par l'acide chlorhydrique g	Concentration en bore total %	Teneur en azote %	Pureté %	Poids de nitrure de bore pur g	Rendement %
1	700	45	BCl_3	0,12	50,7	48,3	85,5	0,103	5,2
2	800	45	BCl_3	0,4	65,5	33,5	59,4	0,238	12,1
3	800	45	BCl_3, N_2	0,5	48,1	50,9	90,2	0,451	23,0
4	800	90	BCl_3, N_2	0,6	50,0	49,0	86,8	0,521	26,5
5	900	45	BCl_3, N_2	0,65	51,9	47,1	83,5	0,543	27,7
6	1000	45	BCl_3, N_2	0,8	51,8	47,2	83,7	0,669	34,1

Le nitrure de bore contient, en théorie, 43,57 % de bore.

du nitrure de magnésium et la teneur en métal du nitrure de bore obtenu, et d'autre part augmente la pureté et le rendement (essais 2 et 3) du nitrure de bore.

II - Dosage.

Nous dosons la totalité du bore présent dans les mélanges de nitrure de bore et de bore élémentaire obtenus.

Le produit est mis en solution par une attaque au moyen de carbonate de sodium fondu dans un creuset de platine. Le produit de fusion est traité par l'acide chlorhydrique à l'ébullition à reflux. Nous dosons l'acide borique par la soude en présence de mannitol : l'excès d'acide fort est neutralisé en présence de rouge de méthyle, l'acide borique en présence de phénol phtaléine (115).

Notons que Kotlyar dose le bore libre après sa mise en solution sélective dans le mélange eau oxygénée-acide nitrique bouillant (116).

Nous déterminons la teneur en magnésium, comprise entre 0,7 et 1,1 %, par l'EDTA (85e).

Nous n'avons pas dosé l'azote directement. De façon classique, on déplace l'azote du nitrure de bore à l'état d'ammoniac, par une fusion avec un alcali fort (soude, potasse, lithine), gaz que l'on recueille dans un excès de solution titrée acide.

La concentration en azote a été déterminée par différence, connaissant les teneurs en bore et en magnésium. La pureté des produits obtenus étant faible (maximum 90,2 %), cette méthode est suffisante.

III - Stabilité thermique.

Le nitrure de bore hexagonal fond à 3000°C sous pression d'azote (117) (122). Il se sublime à la même température sous la pression atmosphérique.(117).

Selon divers auteurs il commence à s'oxyder dans l'air à 700°C (117), ou 770°C (123) et dans l'oxygène à une température inférieure à 800°C (118) pour donner de l'azote et de l'anhydride borique (122).

Le nitrure de bore est stable dans l'hydrogène à 2000°C(117)

Chauffé sous vide, il commence à se décomposer en ses éléments entre 1600°C (119) et 1800°C (123). Le nitrure de bore gazeux n'existe pas à 2000°K (121). Le composé $B_{13}N_2$ est inconnu (97).

La tension de décomposition du nitrure de bore a été étudiée par divers auteurs (117) (119) (120) (121), ce qui a permis de calculer son enthalpie de formation.

Nous avons déterminé sa stabilité thermique dans les mêmes conditions que pour le phosphure de bore.

Nous avons constaté contrairement aux indications précédentes que le nitrure de bore hexagonal (pureté 99,5 %, qualité "Spécial", en provenance de Elektroschmelzwerk Kempten GmbH Munich) s'oxyde dans l'air avec augmentation de masse à 965 - 1000°C l'anhydride borique formé est volatil à 1070 - 1080°C.

Dans une atmosphère d'hydrogène la dissociation commence

à 1000°C.

Sous une atmosphère d'azote le nitrure de bore se dissocie à partir de 1400°C.

Il est stable sous vide à 1050°C.

Chapitre II : Bore - Antimoine.

D'après la littérature (37) (140) le bismuth et l'antimoine ne sont pas miscibles au bore, avec lequel ils ne forment ni solutions solides, ni composés d'insertion, ni borures.

En particulier le composé $B Sb$ n'est pas connu (9).

Néanmoins, nous avons transposé dans ce cas quelques méthodes ayant permis la synthèse des phosphure et arséniure de bore.

I - Synthèse directe.

Selon Moissan (13), l'antimoine maintenu à son point de fusion ne se combine pas au bore amorphe.

Nous avons chauffé à $650^{\circ}C$ (pendant 12 jours), $800^{\circ}C$ ou $1000^{\circ}C$ (pendant 96 h), dans des tubes de silice scellés sous vide, un mélange pulvérisé équiatomique de bore (Sorex Français 99,6 %) et d'antimoine cristallisés. L'antimoine se rassemble par fusion sous forme d'une bille, le bore ne change pas d'aspect.

L'examen aux rayons X des produits après traitement ne permet pas de détecter de raies différentes de celles des corps mis en réaction.

Le bore résiduel, examiné par spectrographie d'émission d'arc, ne contient pas d'antimoine.

Entre 650 et $1000^{\circ}C$ il ne semble pas qu'il y ait réaction entre l'antimoine et le bore cristallisés.

II - Action du chlorure de bore sur les antimoniures métalliques.

1/ Préparation des antimoniures métalliques.

Les antimoniures métalliques sont des alliages obtenus par fusion des deux constituants.

Nous avons seulement pu préparer l'antimoniure de magnésium Mg_3Sb_2 par synthèse directe dans un creuset couvert, comme dans le cas des phosphures métalliques.

La combinaison est très exothermique (68 kcal). Chauffé à $610^{\circ}C$, le mélange stoechiométrique des deux éléments fond et la température monte brusquement de 500° (124).

Les antimoniures d'aluminium ($AlSb$), de zinc (Zn_3Sb_2) ou de magnésium sont obtenus par fusion directe, dans des ampoules de quartz scellées, sous vide ou sous une pression de 400 mm d'argon. On chauffe pendant 33 h entre 900 et $1000^{\circ}C$, puis on laisse refroidir lentement (125).

2/ Réaction du chlorure de bore sur les antimoniures métalliques.

Nous utilisons le four à parois refroidies, les opérations sont conduites comme pour le phosphure de bore.

Le produit final est étudié par diffraction de poudre aux rayons X et dosé chimiquement, soit directement après pulvérisation, soit après ébullition avec de l'acide chlorhydrique à reflux (ce qui détruit les antimoniures métalliques, les métaux et les borures de magnésium ou d'aluminium, il reste alors le bore et l'antimoine)

Le chlorure de bore réagit à 600°C sur les antimoniures d'aluminium ou de magnésium pour donner un mélange contenant très peu de borures (MgB_2 , AlB_2) et beaucoup d'antimoine élémentaire cristallisé.

Après 45 mn de réaction à 700°C, à partir d'antimoniure de zinc, on obtient un mélange d'antimoine élémentaire cristallisé et de bore amorphe, dans le rapport pondéral $\frac{Sb}{B} = 20,5$.

Si la réaction



avait lieu, au composé BSb correspondrait un rapport pondéral $\frac{Sb}{B} = 11,26$.

Dans les mêmes conditions à 800°C, au départ d'antimoniure de zinc, nous obtenons un mélange contenant des traces de bore à côté de l'antimoine.

Nous avons vérifié qu'à 700°C l'antimoine ne réduit pas le chlorure de bore, ce qui est impossible d'après les données de la thermodynamique (37), et que le zinc réduit le chlorure de bore pour donner du bore (ou plus exactement $B_{25}Zn$ (37)).

En conclusion, l'antimoniure de zinc Zn_3Sb_2 se comporte comme le mélange des deux éléments pris séparément : à 700°C, le zinc réduit le chlorure de bore pour donner du bore ; l'antimoine ne réagissant pas avec ce dernier, on obtient un mélange de bore et d'antimoine.

A 800°C le zinc est volatil et le produit final contient

seulement des traces de bore.

III - Dosages.

Bien que les antimoniures métalliques soient très étudiés actuellement à cause de leurs propriétés semi-conductrices, on ne trouve dans la littérature qu'une seule publication relative au dosage de l'antimoniure d'aluminium (126) (dosage de l'aluminium par le trilon ; dosage de l'antimoine par le bromate de potassium).

Nous avons donc été amenés à mettre au point une technique de dosage pour ces alliages, ce qui est surtout intéressant dans le cas où la synthèse ne s'opère pas en tube scellé (Mg_3Sb_2).

La méthode que nous avons décrite pour le dosage de l'arsenic actif dans les arséniures métalliques n'est pas applicable du fait de la grande instabilité de la stibine SbH_3 .

Ainsi l'action de l'acide chlorhydrique sur l'antimoniure de zinc ou de magnésium à 25°C ne donne pas de stibine, mais un mélange d'hydrogène et d'antimoine, ce dernier catalysant la décomposition de la stibine (107b) (125).

On observe la même décomposition lors de l'hydrolyse des antimoniures d'aluminium ou de magnésium (127, 128, 129, 130).



Dans ces conditions, il ne peut être question de doser "l'antimoine actif" dans ces alliages, mais seulement l'antimoine ou le métal "total".

L'antimoine métallique et les antimoniures sont mis en solution par ébullition à reflux dans l'acide sulfurique concentré (98 %), les mélanges antimoine - bore dans le mélange sulfonitrique. Après refroidissement, on ajoute de l'eau, puis on porte à l'ébullition pour chasser l'anhydride sulfureux formé. La solution obtenue ne contient alors que l'ion antimonieux (129) (131).

1/ Dosage de l'antimoine.

L'antimoine se dose, en présence de métaux ou de bore, soit par oxydation, soit par précipitation du sulfure Sb_2S_3 .

Nous oxydons l'ion Sb^{3+} , soit par un excès de bichromate de potassium titré, dosé en retour par l'ion Fe^{2+} (131), soit par le bromate de potassium en procédant alors comme pour le dosage de l'arsenic (85c). En fait ces deux méthodes sont délicates car l'ion Sb^{3+} s'oxyde rapidement à l'air en Sb^{5+} .

La meilleure méthode consiste à précipiter sélectivement l'ion Sb^{3+} à l'état de sulfure Sb_2S_3 à pH 0-1. Si l'ion Sb^{5+} se forme, il est réduit en Sb^{3+} par l'acide sulfhydrique.

Le sulfure antimonieux, filtré sur un verre lénà de porosité n° 3 et lavé à l'eau saturée d'hydrogène sulfuré, est séché à l'étuve à 110°C (139b). La précision peut atteindre 0,5 %.

L'acide sulfhydrique dissous dans le filtrat est chassé par ébullition ; en présence d'acide borique il faut opérer dans un bécher recouvert d'un verre de montre.

2/ Dosage des métaux.

Les cations peuvent être dosés en présence d'antimoine,

qu'on peut éventuellement complexer par l'acide tartrique ; la précipitation est cependant meilleure si on élimine préalablement l'antimoine en le précipitant à l'état de sulfure.

Nous dosons l'aluminium par l'EDTA en excès, que nous titrons en retour par l'ion Zn^{2+} , en présence de dithizone, ceci en milieu alcoolique à pH 4,5 (85h). Après élimination de l'antimoine il est également possible de précipiter l'oxinate d'aluminium et de le peser (85d) (129).

Le magnésium et le zinc ont été dosés par l'EDTA en présence de noir ériochrome T à pH 10 (85e). Nous avons également titré le zinc ou l'aluminium par l'EDTA (85f).

3/ Dosage de l'acide borique.

Après avoir éliminé l'antimoine soit par l'acide sulfhydrique, soit par le carbonate de baryum en excès à pH 6,5 (84), nous dosons l'acide borique par la soude en présence de mannitol, soit par potentiométrie, soit en présence d'un indicateur mixte (84).

Conclusion.

Nous ne pensons pas qu'il soit possible, en utilisant les méthodes de synthèses simples décrites (combinaison directe, action du chlorure de bore sur un antimoniure métallique) de préparer des composés définis entre le bore et l'antimoine. Nous n'avons obtenu que des mélanges de bore et d'antimoine. Ceci semble confirmer les données de la littérature d'après lesquelles ces deux éléments ne donnent pas de combinaison.

Chapitre III : Bore - Bismuth.

De même que pour l'antimoine, les composés entre le bore et le bismuth ne sont pas connus (37) (107c) (140).

Le bore amorphe ne réagit pas sur le bismuth fondu, il n'est même pas mouillé par le métal liquide entre 1500 et 1600°C (132).

Nous avons seulement étudié dans le four à parois refroidies l'action du chlorure de bore sur l'alliage zinc - bismuth. Il n'existe pas de combinaison définie entre ces deux métaux qui ne sont pas miscibles à froid (107d).

D'après un calcul thermodynamique le chlorure de bore serait réductible par le bismuth à 900°K (37).

Nous avons effectué les essais suivants.

L'action du chlorure de bore sur le bismuth à 630°C conduit à un produit qui, examiné aux rayons X, ne présente que les raies du bismuth, et qui, dosé chimiquement, contient très peu de bore à côté du bismuth.

Par réaction du chlorure de bore à 700°C sur l'alliage bismuth-zinc (dans le rapport $Zn_3 + Bi_2$) on obtient un mélange qui, examiné aux rayons X, ne présente que les raies du bismuth et du zinc. Après élimination du zinc par l'acide chlorhydrique à l'ébullition, le dosage chimique montre que le produit traité contient du bismuth et très peu de bore.

Le dosage chimique est conduit soit comme dans le cas de

l'antimoine, soit en titrant le bismuth par l'EDTA (85i).

Conclusion :

Le comportement du bismuth est analogue à celui de l'antimoine, il semble bien ne pas donner de composé défini avec le bore.

Chapitre IV : Vue d'ensemble sur la structure des composés étudiés.

La structure cristalline des composés des colonnes III et V peut être divisée en deux types généraux qui existent à la température et à la pression ordinaires: le système hexagonal compact (type wurtzite) ou le système cubique à faces centrées (type blende) (9).

En ce qui concerne les composés que nous avons étudiés, il est à noter que le nitrure de bore cristallisé peut exister soit sous la forme hexagonale (analogue au graphite (ASTM)) - nous avons préparé cette variété -, soit sous la forme cubique (analogue au diamant (2) (9)).

Le phosphure de bore présente un polymorphisme, la température de transition étant égale à 825°C (9).

Le tableau 16, ci-après, résume les structures connues .

A partir des travaux de Pauling (137) sur les composés intermétalliques, Wang (5) a développé l'étude de ces corps au point de vue de la structure, de la nature des liaisons et des propriétés semi-conductrices.

La nature de la liaison chimique pour les composés III - V, dont la structure est du type blende, est presque totalement covalente (5) (138).

Composés	systèmes	constantes du réseau en Å	références
BN	hexagonal	$a_0 = 2,504$ $c_0 = 6,661$	ASTM 9 - 12
BP	- à température ordinaire cubique à faces centrées (type blende)	$a = 4,534$	(5) (6) (7) (8) (9)
	- à température élevée hexagonal compact (type wurtzite)	$a = 3,562$ $c = 5,900$	(9)
BAs	cubique (blende)	$a = 4,777$	(5) (8) (96)
$B_{13}P_2$	composé interstitiel	$a = 5,231$	(9) (67)
	-rhombohédrique	$\alpha = 69,50^\circ$	
	{ hexagonal	$a = 5,984$ $c = 11,950$ $\frac{c}{a} = 1,98$	(65) (66)
	{ rhombohédrique	$a = 5,248$ $\alpha = 69^\circ 31'$	
$B_{13}As_2$	composé interstitiel		
	{ ciell formule chimique non définie	$a = 9,710$ $b = 4,343$ $c = 3,066$	(5)
	{ orthorhombique		
	{ hexagonal	$a = 6,142$ $c = 11,892$	(66) (97)
	{ rhombohédrique	$a = 5,319$ $\alpha = 70^\circ 32'$	
	{ (B_6As)		(96)

TABLEAU 16

Chapitre V : Comparaison des propriétés chimiques et de la stabilité thermique des composés du bore avec l'azote, le phosphore et l'arsenic.

Le tableau 18 résume les principales propriétés chimiques des composés bore - colonne Vb. Nous avons noté l'importance de l'attaque par les divers réactifs.

Les résultats donnés par différents auteurs sont mentionnés ().

L'examen de ce tableau amène les remarques suivantes :

- le sous-phosphure ou le sous-arséniure de bore sont plus stables que le phosphure ou l'arséniure de bore.
- lorsqu'on passe de l'azote au phosphore, puis à l'arsenic, la stabilité diminue.
- il convient de noter l'inertie chimique remarquable du phosphure de bore cristallisé sous forme de film : il n'est attaqué par aucun réactif chimique liquide ou en solution.
- à noter également que le phosphure de bore est plus stable que le nitrure de bore hexagonal en milieu alcalin.

Nous avons résumé nos essais sur la stabilité thermique des différents composés étudiés dans le tableau 19 : nous ne mentionnons que la température de début de décomposition et les produits obtenus au cours de la phase de transformation principale.

réactifs composés	attaque par solutions concentrées à l'ébullition						attaque par sels fondus			attaque par gaz			
	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	eau régale	NaOH	eau	Na ₂ CO ₃	KNO ₃ ou Na ₂ O ₂	NaOH	Cl ₂	NH ₃	H ₂ S	P ₄ (vapeur)
BN amorphe (113)		totale			lente	lente							
BN hexagonal (113, 117, 122)	lente	nulle	lente		lente	lente	totale	totale	totale	1000°C faible			
BN cubique (2)							totale		totale				
BP film	nulle	nulle	nulle	nulle	nulle	nulle	partielle	totale	(8) lente	500°C (8)	(9, 14) 800°C → BN	450° (62) S → BPS ₄	
BP poudre marron	nulle	forte	légère	légère	nulle	nulle	partielle	totale	(8) lente	500°C (8)	(9, 14) 800°C → BN	650° nulle	
BA _s	nulle	totale	totale	totale	faible	nulle	forte	totale		540°C totale	< 600°C → BN	< 600°C B ₂ As ₃ S ₂	540° nulle
sous-phosphure de bore B ₁₃ P ₂ (67)	nulle	nulle	nulle	nulle				totale					
sous-arséniure de bore B ₁₃ As ₂	nulle	forte	nulle	nulle	nulle	nulle	lente	totale	(197) nulle	540° forte	540° nulle	< 600° nulle	540° nulle

Tableau 18

atmosphères						
composés	air	composés formés	H ₂	N ₂	vide	composés formés
BN hexagonal	935-1000°C	B ₂ O ₃ + P ₂	1000°C	1400°C		B + N ₂
BP film	815°C	BPO ₄ tétraédral	1260°C	1330°C		B ₁₃ P ₂ + P ₄
BP poudre marron	620-650°C	BPO ₄ tétraédral	1190°C	1225°C		B ₁₃ P ₂ + P ₄
BAS	470°C	As ₂ O ₃ 3AsO ₄	610°C	610°C		B + As
B ₆ P (12)					1800°C	B + P ₄
B ₁₃ As ₂	480°C	B ₂ O ₃ hexagonaux BaSO ₄			840°C	B + As

TABLÉAU 19

Nous voyons que dans l'ensemble, sauf peut-être dans le cas de l'arséniure de bore, ces composés jouissent d'assez bonnes qualités réfractaires.

D'une façon générale les deux premières remarques faites sur la stabilité chimique sont encore valables ici.

Appendice : Toxicité.

Les phosphures et arséniures métalliques, les phosphines, les arsines et le phosphore blanc sont des composés dangereux qu'il faut donc manipuler avec précaution.

Le phosphuré de zinc est toxique. Il est comme tel utilisé pour la destruction des parasites agricoles (limaces, rats...). Le produit ingéré libère des phosphines sous l'action de l'acide gastrique (133) (134).

Les phosphures métalliques (Al, Mg, Ca...) produisent de l'hydrogène phosphoré par hydrolyse à l'air humide, gaz qui agit sur les centres nerveux ; la mort survient chez l'animal par paralysie de la respiration, après un séjour d'une heure dans une atmosphère contenant 1 cc de phosphine PH_3 par litre. Pour l'homme une concentration de 10 mg/m^3 suffit à provoquer une gêne respiratoire, la mort pouvant survenir au bout de deux à trois jours. Les phosphines sont plus toxiques que l'acide cyanhydrique, mais moins dangereuses que les arsines (135). Par ailleurs l'hydrogène phosphoré est auto-inflammable.

Pour ce qui concerne les produits arsenicaux on consultera le très bon ouvrage de Buchanan (136).

Rappelons que les arsines, de la forme $\text{R} - \text{AsCl}_2$ (R radical alcoyle) ont été utilisées comme gaz de combat, ce sont des toxiques respiratoires et des sternutatoires.

L'empoisonnement par les arsines AsH_3 se traduit par une anémie, des maux de tête, des vomissements, des coliques, un empoisonnement du sang, la jaunisse, l'oedème pulmonaire...

La mort survient après une absorption de 0,3 à 0,6 g d'arsine. Il n'existe pas d'antidote très efficace (on a préconisé certains thiols). Les composés de l'arsenic ont une action cancérogène sur le système respiratoire, la peau...

Il convient donc de manipuler ces produits avec précautions, en particulier il faut opérer sous une hotte bien ventilée lorsqu'il y a dégagement d'hydrogène phosphoré ou arsénié.

Conclusions générales.

Le présent travail fait ressortir essentiellement l'intérêt que présente l'action des halogénures de bore en général, et plus particulièrement du chlorure, sur divers nitrures, phosphures ou arséniures métalliques, pour préparer les composés du bore avec les éléments de la colonne Vb : principalement le nitrure de bore BN , le phosphure BP et le sous-phosphure B_{13}P_2 de bore, l'arséniure BAs et le sous-arséniure B_{13}As_2 de bore.

Nos essais ont nécessité la mise au point d'un certain nombre de techniques expérimentales et la résolution de divers problèmes d'analyse assez délicats.

Les principaux résultats que nous avons obtenus sont les suivants :

1/ En ce qui concerne le phosphure de bore.

- préparation du phosphure de bore, avec d'assez bons rendements (36 %), par réaction en phase gazeuse, à 1000°C , d'un mélange de chlorure ou de bromure de bore et d'hydrogène sur de la vapeur de phosphore, la réaction à partir du chlorure étant la plus intéressante. Au départ d'iodure de bore nous obtenons très peu de phosphure de bore. Si ces réactions sont faites dans un tube de silice, chauffé par un four à résistance, il est attaqué par les halogénures de bore et les produits obtenus contiennent du silicium.

— Pour éviter ceci, nous avons réalisé un four, de conception

originale, constitué par une nacelle de graphite servant de résistor (2kW) placé à l'intérieur d'un tube de silice refroidi par aspersion d'eau.

- préparation à 1000°C , dans cet appareil, de phosphure de bore pur (95 %, en particulier exempt de silicium), avec de bons rendements (76 - 90 %), par action du chlorure de bore sur les phosphures d'aluminium, de magnésium ou de zinc, la préparation du phosphure de bore à partir du chlorure de bore étant la plus avantageuse.

Nous avons constaté que le phosphure de calcium et le ferrophosphore conduisent à du phosphure de bore impur et que les phosphures de cuivre, de nickel ou d'étain ne réagissent pas.

- le bromure ou l'iodure de bore réagissent comme le chlorure sur les phosphures métalliques.

- obtention de phosphure de bore à partir de 800°C au départ de trichlorure de phosphore, de chlorure de bore et d'hydrogène.

- La préparation du phosphure de bore n'est pas possible par la méthode de Van Arkel, appliquée au mélange de chlorures de bore et de phosphore en présence d'hydrogène, par action du trichlorure de phosphore sur le borure de calcium, ou par réduction du phosphate de bore, à 1000°C .

- Nous avons noté que la remarquable inertie chimique du phosphure de bore, dépend légèrement de son mode de préparation.

- Nous avons montré que ce corps est doué d'une assez bonne stabilité thermique. Il se dissocie en atmosphère inerte à partir

de 1200 - 1300°C pour donner le sous-phosphure $B_{13}P_2$, et il s'oxyde à l'air en phosphate de bore à partir de 650 ou 815°C (selon son mode de préparation).

- Nous avons mis au point plusieurs méthodes d'analyses du phosphure de bore, en particulier par activation, et de dosages des impuretés.

2/ En ce qui concerne les arséniures de bore.

- préparation de l'arséniure de bore, dans le four à parois refroidies, par action du chlorure de bore sur les arséniures de zinc, de magnésium ou d'aluminium, la meilleure préparation consistant à faire réagir à 600°C l'arséniure de zinc (rendement 72 %, pureté 95%). On obtient à température plus élevée un mélange d'arséniure et de sous-arséniure de bore dont nous avons mis au point la séparation.

- le bromure et l'iodure de bore réagissent comme le chlorure sur l'arséniure de magnésium.

- nous n'avons noté aucune réaction entre l'arséniure de magnésium et le bore entre 770 et 900°C, entre le chlorure de bore, la vapeur d'arsenic, et éventuellement l'hydrogène, entre 720 et 900°C, entre le chlorure de bore et le trichlorure d'arsenic en présence d'hydrogène entre 550 et 800°C, et enfin entre les solutions dans le sulfure de carbone d'iodures de bore et d'arsenic à la température ordinaire.

- nous avons montré que l'hydrogène arsénié réagit faiblement à 560°C sur le bore cristallisé pour donner DAs.

- nous avons étudié des propriétés chimiques des deux arséniures de bore et leur stabilité thermique.

Les arséniures de bore s'oxydent à l'air à partir de 470 - 480°C.

Chauffé sous atmosphère inerte DAS se dissocie en ses éléments dès 610°C.

Le sous-arséniure se dissocie sous vide à partir de 840°C.

- nous avons mis au point l'analyse chimique des arséniures métalliques et des arséniures de bore, l'analyse par activation et le dosage des impuretés des arséniures de bore.

3/ En ce qui concerne le nitrure de bore et d'éventuels composés du bore avec l'antimoine ou le bismuth.

- préparation du nitrure de bore hexagonal, par action entre 700 et 1000°C du chlorure de bore sur le nitrure de magnésium, le nitrure d'aluminium ne réagissant pas.

- nous avons étudié la stabilité thermique du nitrure de bore et son analyse chimique.

- nous avons confirmé que le bore et l'antimoine ne se combinent pas directement entre 650 et 1000°C.

- sans succès, nous avons essayé de synthétiser des produits définis entre le bore et l'antimoine ou le bismuth, par action du chlorure de bore, entre 600 et 800°C, sur les alliages contenant de l'antimoine ou du bismuth et du zinc, du magnésium ou de l'aluminium.

- nous avons mis au point l'analyse chimique de ces alliages et des mélanges de bore avec l'antimoine ou le bismuth.

Tables des Matières.

	<u>pages</u>
Introduction.	1
<u>1ère Partie : Etude sur le phosphure de bore.</u>	
<u>Chap. I</u> : Bibliographie	4
<u>Chap. II</u> : Appareillage	9
<u>Chap. III</u> : Préparation du phosphure de bore à partir des halogénures de bore, de phosphore et d'hydrogène.	15
<u>Chap. IV</u> : Préparation du phosphure de bore à partir des halogénures de bore et des phosphures métalliques.	26
<u>Chap. V</u> : Autres essais de préparation du phosphure de bore .	37
1/ Action du trichlorure de bore sur le trichlorure de phosphore en présence d'hydrogène.	
2/ Méthode de Van Arkel	
3/ Action du trichlorure de phosphore sur le borure de calcium.	
4/ Réduction du phosphate de bore.	

Chap. VI : Propriétés du phosphure de bore

42

- 1/ Propriétés chimiques.
- 2/ Stabilité thermique
- 3/ Propriétés physiques.

Chap. VII : Analyse chimique du phosphure de bore
et des phosphures métalliques.

55

- 1/ Dosage chimique du bore et du phosphore.
- 2/ Dosage des impuretés dans le phosphure de bore.
- 3/ Dosage des phosphures métalliques.

Chap. VIII : Analyse par activation du phosphure de bore.

69

- 1/ Principe.
- 2/ Détermination du rapport $\frac{B}{P}$
- 3/ Dosage du phosphore.

2ème Partie : Etude sur les arséniures de bore.

Chap. I : Bibliographie.

78

Chap. II : Préparation des arséniures de bore à partir des
arséniures métalliques et des halogénures de bore.

79

Chap. III : Autres essais de préparation des arséniures de
bore.

86

- 1/ Arséniures métalliques et bore.
- 2/ Arsine et bore.
- 3/ Action du mélange chlorure de bore et hydro-
gène sur l'arsenic.

- 4/ Action du mélange chlorure de bore et hydrogène sur le chlorure d'arsenic.
- 5/ Action de l'iode de bore sur le triiodure d'arsenic.

Chap. IV : Propriétés des arséniures de bore. 90

- 1/ Propriétés chimiques
- 2/ Stabilité thermique.

Chap. V : Analyses chimiques. 97

- 1/ Arsenic.
- 2/ Arséniures métalliques.
- 3/ Sous-arséniure de bore.
- 4/ Arséniure de bore.

Chap. VI : Analyse par activation des arséniures de bore. 107

- 1/ Principe.
- 2/ Sous-arséniure de bore.
- 3/ Arséniure de bore.

3ème Partie : Composés du bore avec l'azote, l'antimoine ou le bismuth.

Chap. I : Nitrure de bore. 111

- 1/ Préparation.
- 2/ Dosage.
- 3/ Stabilité thermique.

Chap. II : Bore - Antimoine. 118

- 1/ Synthèse directe.
- 2/ Action du chlorure de bore sur les antimonures métalliques.

3/ Dosages.

	<u>pages</u>
<u>Chap. III</u> : Bore - Bismuth.	124
<u>Chap. IV</u> : Vue d'ensemble sur la structure des composés étudiés.	126
<u>Chap. V</u> : Comparaison des propriétés chimiques et de la stabilité thermique des composés du bore avec l'azote, le phosphore et l'arsenic.	128
<u>Appendice</u> : Toxicité.	132
<u>Conclusions générales.</u>	134
<u>Bibliographie.</u>	142

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H.Z. WELKER, Naturforsch, 1952, 7 a, 744
- (2) R.H. WENTORF Jr., - J. Chem. Phys, a) 1957, 26, 956
b) 1961, 34, 809-12
c) 1962, 36, 1990-1
- J. Cong. intern. chim. pure et appl. 16e Paris,
Mém. sec. chim. miné., 1957 (pub. 1958), 535-7
- (3) H. MOISSAN, C.R., 1891, 113, 624, 726, 787
- (4) M. BESSON, C.R., 1891, 113, 78
- (5) J.A. PERRI, S. LA PLACA, B. POST, Acta Crystallogr., 1958, 11, 310
- (6) P. POPPER, T.A. INGLES, Nature, 1957, 179, 1075
- (7) S. RUNDQVIST, Cong. intern. chim. pure et appl. 16e Paris, 1957,
Mém. sec. chim. miné., (pub. 1958), 539-40
- (8) F.V. WILLIAMS, R.A. RUEHRWEIN, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82,
1330-2
- (9) CHIH CHUN WANG, - Dissert. Abstr., 1963, 23, 3154-55
- Univ. Microfilms, Ann Arbor, Order N° 63-1406
- (10) J.L. PERET, J. Amer. ceram. Soc., 1964, 47(1), 44-6
- (11) J. OSUGI, K. SHIMIZU, Y. TANAKA, - Nippon Kagaku Zasshi, 1964,
85(3), 183-5
- Chem. Abstr., 61, 3905 b
- (12) J.L. ENGELKE, F.A. HALDEN, E.P. FARLEY, U.S. Dept. Com., Office
Tech. Serv., P.B. Rept. N° 161-720, 1960
- (13) H. MOISSAN, C.R. 1892, 114, 619
- (14) R.C. VICKERY, Nature, 1959, 184 (supply n°5), 268

- (15) A. FISHER Z. Naturforsch, 1958, 13 a, 105-10
- (16) Earl S. GREINER, "The floating zone melting of boron and the properties of boron and its alloys", Bell Telephone Laboratories Inc, Murray Hill, New Jersey
- (17) Z.S. MEDVEDEVA, Y.K. GRINBERG, - Zh. Neorgan. Khim, 1964, 9(2), 491
- Chem. Abstr., 60, 9981 f
- (18) G.V. SAMSONOV, Y.B. TITHOV, - Zh. Prikl. Khim, 1963, 36, 669-670
- Chem Abstr., 59, 238 e
- (19) R.F. MITCHELL, J.A. BRUCE, A.F. ARMINGTON, Inorg. Chem., 1964, 3(6), 915-6
- (20) A.H. COWLEY, S.T. COHEN, Inorg. Chem., 1965, 4(8), 1200-4
- (21) W. GEE, R.A. SHAW, B.C. SMITH, J. Chem. Soc., 1965, 3354-7
- (22) C.C. WANG, M. CARDONA, A.G. FISHER, R.C.A. Rev., 1964, 25, 159-67
- (23) D.R.P. 1.105.858, 1960, 1959
- (24) U.S.P. 2.966.424, 1960
- (25) U.S.P. 3.094.387, 1963, 1957
- (26) Belg., 634.879, 1964
- (27) Belg., 630.321, 1963
- (28) U.S.P., 3.009.780, 1961, 1959
- (29) D.R.P. 1.026.731, 1958
- (30) U.S.P., 2.966.426, 1960, 1958
- (31) D.R.P., 1.132.098, 1962
- (32) U.S.P., 2.974.064, 1961, 1958
- (33) U.S.P., 2.984.577, 1961, 1957
- (34) Brit., 861.743, 1961
- (35) D.R.P., 1.124.027, 1962

- (36) D.R.P., 1.162.485, 1964
- (37) Ph. PICHAT, Thèse n° 379, Lyon 12 février 1966
- (38) P. LEBEAU, Les hautes températures et leurs utilisations en chimie, Masson, Paris, 1950, II, 794
- (39) J. CUEILLERON, F. THEVENOT, Bull. Soc. Chim., 1965, 402-4
- (40) B.D. STONE, F.V. WILLIAMS, R.A. RUEHRWEIN, G.B. SKINNER,
- Ultrapurif. Semicond. Mater., Proc. Conf., Boston, Mass., 1961, 645-51, (pub. 1962)
- Chem Abstr., 57, 5364 i
- (41) J.R. VAN WAZER, Phosphorus and its compounds, Interscience Publishers, Inc., New-York, 1958, Vol. I, 117
- (42) E.L. GAMBLE, P. GILMONT, J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 717
- (43) I.E. CAMPBELL, C.F. POWELL, D.H. NOWICKI, B.W. GONSER, J. Electrochem. Soc., 1949, 96, 318
- (44) J.F. SALMON, Dissert. Abstr., 1962, 23, 431
- (45) M. BESSON, C.R., 1890, 110, 516
- (46) H. MONGEOT, Thèse, Lyon 1966
- (47) O. KUBASCHEWSKI, E. EVANS, La thermochimie en métallurgie, Gauthier Villars Ed., Paris, 1964
- (48) C.C. WANG, M. ZAHEERUDDIN, Léo H. SPINAR, J. Inorg. Nucl. Chem., 1963, 25, 326-7
- (49) S.B. HARTLEY, Quart. Rev. (London), 1963, 17(2), 204-23
- (50) S.A. SHCHUKAREV, G. GROSSMAN, M.P. MOROZOVA, J. Gen. Chem. USSR, 1955, 25, 607-8
- (51), N. KARVELIS
- Vilnians Univ. Mokslo Darbai Chem., 1959, 28, a) 110-17
b) 119-24
- Chem. Abstr., 54, 10491 bc

- (52) P.C. GHOSH, E.G. HESS, Sci. Cult. (Calcutta), 1962, 28, 386-7
- (53) W.E. WHITE, A.H. BUSHEY, J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 1666
- (54) A. FILCH, P.J. GARDNER, I.J. HYALS, Trans. Farad. Soc., 1965, 61, 649
- (55) A. STIEBER, C.R., 1932, 195, 610
- (56) R.R. HOLMES, J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, 12, 266
- (57) L. FOMSTADTER, E. RYSKEVIC, C.R., 1945, 221, 747-9
- (58) Brit. 856.332, 1960
- (59) E. ELGER, 1920, 170, 1492-4
- (60) S.A. SHCHUKAREV, M.P. MOROZOVA, LI MIAO-HSIU, J. Gen. Chem. USSR, 1959, 29, 3109-3111
- (61) J.W. MELLOR, A comprehensive treatise on Inorganic and theoretical Chemistry, Vol. 5 "Boron", p.844, Longmans Green and Co London, 1952
- (62) A. WEISS, H. SCHAEFER, Z. Naturforsch, 1963, 18 b n° 1, 81-82
- (63) I.Y. ANDREEVA, G.V. EFREMOV
- Vestn. Leningrad Univ. 19(10), Serv. Fiz. i Khim n° 2, 130-2, 1962
- Chem. Abstr., 61, 7931 f
- (64) H.T. HALL, "High temperature studies" Final Report
U.S. Army Office of Ordnance Research, Contract n° DA-04-495-ORD-792
Brigham Young University, 1956-60 41 pp
- (65) V.I. MATKOVICH, Acta Cryst., 1961, 14, 93
- (66) V.I. MATKOVICH, J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 1804-6
- (67) L.H. SPINAR, C.C. WANG, Acta Cryst., 1962, 15, 1048-9
- (68) C.E. MYERS, J. Phys. Chem., 1961, 11, 2111-12

- (69) PENG NIEN CHAO, CHIN CHI HO, - K'IO HSUEH T'UNG PAO, 1963(11), 53-5
- Chem. Abstr., 60, 10198 c
- (70) F.A. HUMMEL, T.A. KUPINSKI, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 5318-9
- (71) B. STONE, D. HILL, Phys. Rev. Letters, 1960, 4(6), 282-4
- (72) R.I. STEARNS, J. Appl. Phys., 1965, 36(1), 330-1
- (73) U.S.P. 3.077.506, 1963, 1960
- (74) O.V. KRYLOV, E.A. FOKINA, - Kinetika i Kataliz, 1964, 5(2),
284-92
- Chem. Abstr., 61, 6441 g
- (75) GLENN I. POST, - A.D. 610-382, Avail. CFSTI, 265 pp., 1965
- Chem. Abstr., 63, 1308 d
- (76) D.R.P. 1.107.652, 1960
- (77) USSR 167.820, 1965, 1962
- (78) Y.K. GRINBERG, Z.S. MEDVEDEVA, A.A. ELISEEV, E.G. ZHUKOV
- Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1965, 160(2), 337-8
- Chem. Abstr., 62, 12516 h
- (79) Y.K. GRINBERG, Z.S. MEDVEDEVA, L.A. KLINKOVA
- Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorgan. Materialy, 1965, 1(4), 478-9
- Chem. Abstr., 63, 10763 d
- (80) Brit. 967.272, 1964
- (81) U.S. 3.147.413, 1961, 1960
- (82) N.N. SENTYURINA, N.A. MAKAROVA, E.A. GERASIMOVA
- Zavodsk Lab., 1963, 29(9), 1057
- Chem. Abstr., 59, 14578 c
- (83) I.Y. ANDREEVA, G.V. EFREMOV
- Vestn. Leningrad Univ., 1964, 19(10) Ser. Fiz. i Khim. N°2
a) 132-4
b) 135-7
- Chem. Abstr., 61, a) 10044 g
b) 8884 d

- (84) H. BLUMENTHAL, Anal. Chem, 1951, 23, 992
- (85) G. CHARLOT, "Les méthodes de la Chimie Analytique", Analyse quantitative minérale, Masson, 4ème éd., Paris 1961, a) 67 -
b) 640 - c) 605-7 - d) 586 - e) 774-7 - f) 970 - g) 639 -
h) 587 - i) 633 - j) 336 - k) 87
- (86) R. CAPELLE, Chim. Anal. (Paris), 1963, 45, 303-15
- (87) H.N. WILSON, Analyst, 1954, 79, 535-46
- (88) G. CHARLOT, "L'analyse qualitative et les réactions en solution" Masson, 4ème éd., Paris 1957, a) 84
b) 170
c) 240
d) 211
- (89) A.A. RESCHCHIKOVA - Zavodsk lab., 1965, 31(2), 164
- Chem. Abstr., 62, 15426 e
- (90) W.J. DEISS, J.L. ANDRIEUX, Bull. Soc. Chim., 1959, 178
- (91) U.S.P. 3.210.624, 1965, 1961
- (92) M. PINTA, Recherche et dosage des éléments traces, Dunod, Paris 1962, a) p. 208-10
p. 562-4
- (93) N. SCLAR, J. Appl. Phys., 1962, 33, 2999-3002
- (94) I.Y. ANDREEVA, M.M. KLER, - Zh Analit. Khim., 1965, 20(4), 448-51
- Chem. Abstr., 63, 4945 h
- (95) J. CUEILLERON, F. THEVENOT, Bull. Soc. Chim., 1965, 2739-42
- (96) A.A. ELISEEV, A.A. BABITSYNA, Z.S. MEDVEDEVA
- Zh Neorgan. Khim., 1964, 9(5), 1158-62
- Chem. Abstr., 61, 3743 a
- (97) S. LA PLACA, B. POST, Planseeber Pulvermet, 1961, 9, 109-12
- (98) G. NATTA, L. PASSERINI, Gazz. Chim. Ital, 1928, 58, a) 458-60
b) 541-50

- (99) S.M. ARIYA, M.P. MOROZOVA, TSZI TAO KHUAN, E. VOL'F
- Zh. Obsch. Khim., 1957, 27, 293-5
- Chem. Abstr., 51, 15242 h
- (100) G.A. SILVEY, V.J. LYONS, V.J. SILVESTRI, J. Electrochem. Soc.,
1961, 108, 653-8
- (101) W. KISCHIO, Z. Anorg. Chem., 1964, 328(3-4), 187-93
- (102) M. HOCH, K. HINGE, J. Chem. Phys., 1961, 35, 451-3
- (103) E. MONTIGNIE, Bull. Soc. Chim., 1942, 9, 739-40
- (104) W. KOSTER, B. THOMA, Z. Metallkunde, 1955, 46, 291-3
- (105) V.A. PRESNOV, M.A. KRIVOV, V.N. VERTOPRAKHOV, A.G. GRIGOR'EVA,
E.V. MALISOVA, Chem. Abstr., 55, 26699 f
- (106) D.R.P. 1.109.655, 1959
- (107) P. PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, Ed. Masson Paris,
a) XI, 1958, p. 43 - b) XI, 1958, 551 - c) XX, 1963, 1888 -
d) XX, 1963, 1898 - e) VI, 1961, 52
- (108) J.D. WOLSZON, J.R. HAYES, W.H. HILL, Anal. Chem., 1957, 29, 829
- (109) L. OSSICINI, J. Chromatog., 1962, 8, 404-9
- (110) H. SCHAEFER, A. SIEVERTS, Z. anal. Chem., 1941, 121, 170
- (111) Y. LACROIX, Analyse chimique : interprétation des résultats par
le calcul statistique, Ed. Masson Paris, 1962
- (112) W. KROLL, Z. anorg. Chem., 1918, 102, 17
- (113) A. HEROLD, B. MARZLUF, P. PERIO, C.R., 1958, 246, 1866-8
- (114) H. TAGAWA, K. ISHII, Bull. Chem. Soc. Japan, 1962, 35, 1425-6
- (115) J.W. TERESHKO, Anal. Chem., 1963, 35, 157-8
- (116) E.E. KOTLIAR, T.N. NAZARCHUK, - Zhur. Anal. Khim., 1960, 15,
207-10
- Chem. Abstr., 54, 19295 i
- (117) Ceramics, January 1961

- (118) F. GAUZZI, Metallurgia Ital., 1959, 12, 565-8
- (119) P.A. AKISHIN, Y.S. KHODIEV, - Zh. Neorgan. Khim, 1962, 7, 941-2
- Chem. Abstr., 57, 386 a
- (120) R. LORENZ, J. WOOLCOCK, Z. anorg. allgem. Chem., 1928, 176,
289-304
- (121) L.H. DREGER, V.V. DADAPE, J.L. MARGRAVE, J. Phys. Chem., 1962,
66(8), 1556-9
- (122) G.R. FINLAY, G.H. FETTERLEY, Amer. Ceram. Soc. Bull., 1952, 31
141-3
- (123) T.A. INGLES, P. POPPER, - Spec. Ceram. Proc. Symposium Brit.
Ceram Research Assoc. Stoke on Trent, 1959 (pub. 1960), 144-67
- Chem. Abstr., 55, 26807 h
- (124) O. KUBASCHEWSKI, Z. Electrochem., 1939, 45, 732
- (125) S.A. SHCHUKAREV, M.P. MOROZOVA, Y.P. SAPOZHNIKOV, J. Gen. Chem.
USSR, 1956, 26, 321-3
- (126) A.A. TUMAROV, V.G. PETUKHOVA, I.A. GRISHIN, Chem. Abstr., 61,
15333 c
- (127) E.S. BUSHUEV, Chem. Abstr., 54, 15189 g
- (128) PECHEUX, C.R., 1904, 138, 1606
- (129) W. RUDORFF, E.J. KOHLMAYER, Z. Metallkunde, 1954, 45, 608-12
- (130) T. NUTATA, J. Phys. Soc. Japan, 1962, 17, 878-9
- (131) R.B. NEILL, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1942, 14, 955
- (132) GILBELHAUSEN, Z. anorg. chem., 1915, 91, 261
- (133) P.F. MANCIAIONI, Minerva Med., 1960, 3721-4
- (134) H.D. JOHNSON, E. VOSS, J. Am. Pharm. Assoc., 1952, 41, 468-72
- (135) F. FLURY, Anz. Schädlingkunde, 1937, 13, 26-8

- (136) W.D. BUCHANAN, Toxicity of arsenic compounds, Elsevier Pub. Cie Amsterdam, 1962
- (137) L. PAULING, The nature of the chemical bond, 3ème éd., Cornell University Press Ithaca, New York, 1960
- (138) A. FAESSLER, Proc. Xth Colloq. Spectros. internation., 1962 (pub. 1963), 307-19
- (139) W.F. HILLEBRAND, Applied Inorganic Analysis, J. WILEY and Sons, Inc, New York 2ème édition, 1953 a) 263
b) 282
- (140) P.W. GILLES, Borax to Boranes, Advances chemistry series (n° 32) American chemical Society, Washington DC, 1961, 53-9
- (141) J.W. ELMORE, F.J. ROTH, J. Assoc. Officinal Agr. Chem., 1943, 26, 559-64

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

SEPARATION DES ISOTOPES STABLES DE NUMERO ATOMIQUE SUPERIEUR
A 15 PAR ECHANGE CHIMIQUE

Vu :

Les Membres du Jury,

R. A. PARIS
J. CUEILLERON
J. TOUSSET.

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des
Sciences,
J. BRACONNIER.

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 26 mai 1966

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
P. LOUIS.

